Seite
269
284
295
313
315
315
316
317
317
318
318
320
321
380
409
432
451
453
454
455
456
56
57
59
67

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BODENSTEIN-Groß-Flottbek, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COEHN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FORSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Kopen., HANTZSCH-Dresden, HEIMR-Marburg, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Breslau, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MEYER-Bonn, MIETHE-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Opau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RABINOWITSCH-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, TRIEB-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · F. SIMON

152. BAND, 1./2. HEFT

MIT 44 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1931

Printed in Germany

Z. [illegible]

Inhalt.

Seite

E. Lange und *H. Streeck*, Verdünnungswärmen einiger zwei-ein-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25° C. I. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 10. 30) 1

Adolph J. Rabinowitsch und *V. A. Kargin*, Auflösung der Kolloidteilchen bei Verdünnung der Sole. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 30) 24

L. Pietti, Zur Kenntnis binärer Gemische. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 30) 36

D. Vorländer und *Ulrich Kirchner*, Die mechanische Doppelbrechung der Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt. II. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 11. 30) 47

Karl Jellinek und *Gustav Adolf Rosner*, Über Dampfspannungen und Aktivitäten einer flüchtigen Komponente in binären Metallegierungen bei höheren Temperaturen. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 10. 30) 67

M. Hoeppner und *A. v. Antropoff*, Zur Theorie konzentrierter Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 8. 30) 95

F. Paneth und *Wm. D. Urry*, Heliumuntersuchungen. VIII. Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 30) 110

F. Paneth und *Wm. D. Urry*, Heliumuntersuchungen. IX. Über den Heliumgehalt im Eisen und in den akzessorischen Bestandteilen von Eisenmeteoriten sowie in irdischen Metallen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 30) 127

E. Karrer, *E. Berl* und *H. Umstätter*, Über die Temperaturfähigkeit der Viscosität von Celluloseesterlösungen. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 11. 30) 150

Lennart Smith, Der Reaktionsmechanismus bei alkalischer Chlorhydrinersetzung. (Eingegangen am 5. 12. 30) 153

Bücherschau.

Winkelmann's Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XX, 1. Teil. Physiologische Optik von Dr. A. König 157

Wilhelm H. Westphal, Physik. Ein Lehrbuch für Studierende 157

Georg Wittig, Stereochemie 158

Eingegangene Bücher 159

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

A. Magnus und *H. Windisch*, Über die Adsorption von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäure und Aluminiumoxyd. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 30.)

A. Smits, Die Komplexität des Schwefelsäureanhydrids. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 12. 30.)

H. Braune und *S. Knoke*, Die Dissoziation der Merkurihalogenide. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 12. 30.)

W. Jost, Das Gleichgewicht zwischen Chlor, Brom und Bromchlorid (BrCl). (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 30.)

H. Freundlich und *K. Stüber*, Berichtigung zu der Arbeit „Zur Erklärung des elektrokapillaren Becquerel-Phänomens". (Eingegangen am 20. 12. 30.)

Karl Fredenhagen, Das Problem der elektrolytischen Dissoziation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 11. 30.)

Egon Hiedemann, Die Natur des deuteronigen Wasserstoffs. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 12. 30.)

M. Straumanis, Zur Theorie der Metallauflösung. II. (Zugleich Antwort an Herrn A. Thiel.) (Eingegangen am 30. 12. 30.)

Verdünnungswärmen einiger zwei-ein-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25° C.

I. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$.

Von

E. Lange und **H. Streeck.**

29. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 30.)

Es werden nach schon beschriebener Methode die Verdünnungswärmen von acht Erdalkalihalogeniden bei 25° C unterhalb der Konzentration 0·1 bis 0·0001 mol. gemessen und tabellarisch und kurvenmässig angegeben.

Die auf ± 1 % sicheren interpolierten V_m- und Φ_m-Werte dieser Salze stimmen untereinander wenigstens unterhalb $^1/_{100}$ mol. verhältnismässig gut überein. Die V_m-Kurven verlaufen auch hier nur annähernd mit $\sqrt{m}$ proportional. Die extrapolierten Anfangsneigungen stimmen mit der nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie berechneten Grenzgesetzneigung, soweit es die Unsicherheit von deren Absolutbetrag zu sagen gestattet, überein. Die bis zu $^1/_{10000}$ mol. Konzentration deutlich erkennbare Abstufung der V_m-Werte der acht Salze wird an Hand der Theorie und der entsprechenden Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten diskutiert. Die aus den V_m-Kurven nach der Theorie erschlossene Abstufung von „a" ist zwischen $m = 0{\cdot}1$ mol. und $m = 0{\cdot}0001$ mol. symbat, dagegen die aus den Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten von $m = 1{\cdot}0$ mol. bis $m = 0{\cdot}01$ mol. zu entnehmende Abstufung von a antibat mit der Abstufung der Radien der variierten wasserfreien Ionen. Dies verstösst zwar nicht gegen die Thermodynamik, zeigt aber, dass das individuelle Verhalten dieser Salze in dem vergleichbaren Konzentrationsgebiet, d. h. oberhalb etwa 0·01 mol., nicht allein durch einen individuellen temperaturunabhängigen a-Wert erklärt werden kann.

---

[1]) Frühere Mitteilungen Nr. 1 bis 19 in Nr. 19. E. LANGE und A. L. ROBINSON, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 97. 1930. Nr. 20. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 161. 1930. Nr. 21. E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 51. 1930. Nr. 22. E. LANGE und J. MONHEIM, Z. Elektrochem. **9**, 772. 1930. Nr. 23. K. P. MIŠČENKO, Z. Elektrochem. **9**, 777. 1930. Nr. 24. E. LANGE und Z. SHIBATA, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 465. 1930. Nr. 25. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. Nr. 26. E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 177. 1930. Nr. 27. E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 349. 1930. Nr. 28. E. LANGE und A. L. ROBINSON, J. Am. chem. Soc. **52**, 4218. 1930.

I. Einleitung.

Die bisherigen Messungen von Verdünnungswärmen mit Hilfe des schon mehrfach erwähnten Differentialcalorimeters (Nr. 8, 9, 12, 13, 14, 21) umfassten vornehmlich die ein-ein-wertigen und zwei-zwei-wertigen Salze. Von den Verdünnungswärmen zwei-ein-wertiger Salze liegen nur einige Einzeldaten vor. Trotzdem die Frage der zwei-ein-wertigen Salze theoretisch in mancher Beziehung komplizierter ist als die der „symmetrischen" Salze, bietet sie andrerseits doch so viel Interesse, dass ihre Untersuchung im Zusammenhang mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie angebracht erschien. Die nachfolgenden Messungen erstrecken sich zunächst auf acht Erdalkalihalogenide.

II. Salze und Lösungen.

Die Art der für die angestellten Messungen verwendeten Präparate ist in den Tabellen 1 bis 8 angegeben. Die Ungenauigkeit der durch Analyse bestimmten Konzentrationen und der in den Pipetten abgemessenen Volumina der verschieden konzentrierten Ausgangslösungen (0·006-, 0·0125-, 0·025-, 0·05-, 0·1 mol.) beträgt zusammengenommen $\pm 2\,‰$. Da der später noch zu diskutierende, durch die calorimetrische Messung bedingte Gesamtfehler $\pm 0{\cdot}5$ bis $1{\cdot}3\,\%$ betrug, war es nicht notwendig, obige Fehlergrenze herabzusetzen. Aus dem gleichen Grunde, und da die gemessenen Verdünnungswärmen, wie auch besondere Versuche gezeigt haben, von den in Betracht kommenden Arten und Mengen etwaiger restlicher chemischer Verunreinigungen praktisch nicht beeinflusst werden, wurde darauf verzichtet, die angewandten Präparate erst noch einer besonderen chemischen Reinigung zu unterziehen.

III. Messmethodik.

Als Apparatur für die vorliegenden Messungen wurde im Falle des $SrCl_2$ das wiederholt erwähnte und in Nr. 21 eingehend beschriebene Differentialcalorimeter benutzt. Die übrigen Salze wurden in einem zweiten, ganz ähnlichen Differentialcalorimeter gemessen, das sich von dem ersten nur durch einige auf Grund der früheren Erfahrungen sich ergebende Verbesserungen, vor allem hinsichtlich einer leistungsfähigeren Thermosäule und der weitgehenden Verwendung von Bleikabeln mit geerdeten Bleimänteln unterscheidet. Auf einige solcher Einzelheiten dieser Apparatur wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden.

Im Laufe der vorliegenden Messungen war das Verdünnungsverhältnis, d. h. das Verhältnis des Volumens der verwendeten Pipette zum Volumen der entstehenden Lösung, nicht immer das gleiche, da vier verschiedene Calorimetergefässe (I bis IV) zur Anwendung kamen, wobei I für $SrCl_2$, II für $MgCl_2$ und $CaCl_2$, III für $BaCl_2$ und IV für die Bromide benutzt wurde. Im Gefäss I war die Volumensymmetrie zwischen den beiden Calorimeterhälften (bedingt durch die Stellung der eingekitteten, als Zwischenwand dienenden Thermosäule) bis auf etwa 8% erreicht, im Gefäss II bis auf etwa 4%, im Gefäss III bis auf 10%. Beim Bau des IV. Gefässes wurde eine weitgehende Symmetrie erreicht, was wohl wesentlich zu der besonders guten Reproduzierbarkeit der damit ausgeführten Einzelmessungen bei den Bromiden beigetragen hat. In diesem Falle konnten restliche Unsymmetrien durch entsprechende Wassermengen so weit ausgeglichen und damit die Verdünnungsverhältnisse so symmetrisch gestaltet werden, dass die Endkonzentrationen in den beiden Calorimeterhälften und demzufolge natürlich auch die Wärmetönungen einander gleich waren. In den anderen Fällen wurde die trotz weitgehender Kompensation durch entsprechende Wassermengen noch verbleibende Unsymmetrie in der Auswertung berücksichtigt.

IV. Experimentelle Werte.

Die Messung der Einzelwerte wurde in der in Nr. 21 eingehend beschriebenen Weise in beiden Calorimeterhälften mit Wiederholung ausgeführt. Die Aufzeichnung des Temperaturverlaufs erfolgte wieder mit der halbautomatischen Schreibvorrichtung. Bei allen Salzen wurden nur die kleinsten Wärmetönungen mit der Anfangskonzentration 0·006 mol. durch direkten Galvanometerausschlag, alle übrigen, wie früher beschrieben[1]), durch Kompensation gemessen, wobei der nichtkompensierte Anteil der Wärmetönung bei den kleineren Konzentrationen durchschnittlich 5%, bei den grösseren 2 % betrug.

Die in den Tabellen 1 bis 8 aufgeführten Einzelwerte wurden in üblicher Weise berechnet. Für das $BaCl_2$ sind in Tabelle 4, Spalte 4, Mittelwerte angegeben, die gebildet wurden aus den gemessenen Calorienwerten, welche sich wegen der Unsymmetrie des hier verwendeten Gefässes III sowohl in bezug auf die Endkonzentrationen als auch auf die Wärmetönungen unterschieden. Auch die in Spalte 2 angegebenen Endkonzentrationen sind Mittelwerte der entsprechenden Einzeldaten.

[1]) Siehe Nr. 21, S. 80ff.

Tabelle 1. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $MgCl_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $MgCl_2 \cdot 6\, H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (DE HAËN)	Mol. Gew. 203·2	Inhalt der Pipetten (cm³):	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³):
		$P_L = 23{\cdot}90 \pm 0{\cdot}02$	$K_L = 1350 \pm 2$ (bzw. $K_L^* = 1400$)
		$P_R = 23{\cdot}75 \pm 0{\cdot}02$	$K_R = 1350 \pm 2$ (bzw. $K_R^* = 1400$)

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}006$: $< \pm 1{\cdot}3\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}006$: $< \pm 0{\cdot}8\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·006[2])	0·0001021	144·2, 142·4	+ 143·3	± 0·6
	0·0002025	133·4, 127·8	+ 130·6	± 1·9
0·012	0·0002042	184·6, 180·9, 180·8	+ 182·1	± 0·8
	0·0004049	171·3, 169·0	+ 170·2	± 0·8
0·024	0·0004081	237·7, 236·7	+ 237·2	± 0·3
	0·0008092	222·7, 220·8	+ 221·8	± 0·6
0·048	0·0008471	312·1, 313·1	+ 312·6	± 0·3
	0·001679	287·0, 283·5	+ 285·3	± 1·2
0·096	0·001694	387·4, 389·2	+ 388·3	± 0·6
	0·003359	356·8, 357·6	+ 357·2	± 0·3

Der hierdurch bedingte Fehler dürfte $\pm 0{\cdot}5\,‰$ nicht übersteigen. Der angegebene wahrscheinliche Fehler des Mittels wurde hier errechnet aus den Abweichungen der Einzelmessungen von der interpolierten V_m-Kurve.

V. Abschätzung der systematischen und Schwankungsfehler in den experimentellen Resultaten.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Messresultate sind in den Tabellen 1 bis 8 geschätzte Fehlergrenzen angegeben, die auf Grund einer eingehenden Diskussion erhalten wurden. Dabei wurde zwischen systematischen und Schwankungsfehlern unterschieden. Die ersteren können bedingt sein durch die Konzentration der Ausgangslösung

[1]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben. [2]) Mit K_L^* und K_R^*.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $CaCl_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $CaCl_2 \cdot 6\, H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (DE HAËN)	Mol. Gew. 219·0	Inhalt der Pipetten (cm^3): $P_L = 23{\cdot}90 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}75 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm^3): $K_L = 1350 \pm 2$ $K_R = 1350 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}006$: $< \pm 1{\cdot}3\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}006$: $< \pm 0{\cdot}8\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{Ende}			
0·006	0·0001059	$131{\cdot}_0$, $134{\cdot}_0$	$+132{\cdot}_5$	$\pm 1{\cdot}0$
	0·0002099	$127{\cdot}_6$, $129{\cdot}_9$	$+128{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}8$
0·012	0·0002042	$181{\cdot}_1$, $181{\cdot}_5$	$+181{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0004049	$166{\cdot}_9$, $165{\cdot}_6$	$+166{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}4$
0·024	0·0004081	$235{\cdot}_6$, $235{\cdot}_6$, $235{\cdot}_6$, $229{\cdot}_1$	$+234{\cdot}_0$	$\pm 1{\cdot}1$
	0·0008092	$216{\cdot}_1$, $214{\cdot}_8$, $215{\cdot}_7$, $215{\cdot}_8$	$+215{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
0·048	0·0008471	$298{\cdot}_2$, $291{\cdot}_5$	$+294{\cdot}_9$	$\pm 2{\cdot}2$
	0·001679	$276{\cdot}_7$, $268{\cdot}_5$	$+272{\cdot}_6$	$\pm 2{\cdot}7$
0·096	0·001694	$369{\cdot}_7$, $359{\cdot}_3$	$+364{\cdot}_5$	$\pm 3{\cdot}4$
	0·003359	$338{\cdot}_1$, $324{\cdot}_2$	$+331{\cdot}_2$	$\pm 4{\cdot}6$

($\pm 2^0/_{00}$) und durch das Volumen des Verdünnungswassers ($\pm 1^0/_{00}$). Streuungen können hervorgerufen sein durch das Volumen der Ausgangslösung ($\pm 1^0/_{00}$), des Verdünnungswassers ($\pm 1^0/_{00}$), durch Empfindlichkeitsänderung des Galvanometers ($< 1\,\%$), Bestimmung des Galvanometerausschlags ($< 1\,\%$), durch die Heizzeit (2·5 bis $0{\cdot}5^0/_{00}$) und elektrische Daten der Aufheizung ($0{\cdot}8^0/_{00}$). Insgesamt ergibt sich auf dieser Grundlage für nichtkompensierte Wärmetönungen mit wiederholter Wasserwertsbestimmung eine mögliche Streuung von $\pm 2\,\%$, für kompensierte Wärmetönungen von $\pm 1\,\%$. Die tatsächlich beobachteten Fehlergrenzen betragen, abgesehen von dem zuerst gemessenen $SrCl_2$, in den kleinsten Wärmetönungen $\pm 1\,\%$, bei den grössten gemessenen Wärmetönungen, die einem Gesamtausschlag von bis zu 1000 mm, d. h. $6 \cdot 10^{-4}$ Grad entsprechen und bis zu 95 % kom-

[1]) Siehe Anmerkung 1 S. 4.

Tabelle 3. Gemessene[1]) Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $SrCl_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $SrCl_2 \cdot 6\, H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (DE HAËN)	Mol. Gew. 266·5	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 24{\cdot}60 \pm 0{\cdot}002$ (bzw. $P_L^* = 23{\cdot}71$) $P_R = 24{\cdot}89 \pm 0{\cdot}02$ (bzw. $P_R^* = 23{\cdot}80$)	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 800 \pm 2$ (bzw. $K_L^* = 900$) $K_R = 810 \pm 2$ (bzw. $K_R^* = 905$)

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}006$: $< \pm 1{\cdot}3\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}006$: $< \pm 0{\cdot}8\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·012	0·0003689	156·6, 177·1	+ 166·8	± 6·8
	0·0007241	141·7, 158·7	+ 150·2	± 5·7
0·024	0·000738	217·9, 212·2	+ 215·1	± 1·9
	0·001448	193·4, 192·0	+ 192·7	± 0·5
0·048	0·001475	271·1, 269·2	+ 270·2	± 0·6
	0·002894	236·9, 239·0	+ 238·0	± 0·7
0·096	0·002948	306·2, 319·5	+ 312·9	± 4·4
	0·005784	267·2, 278·2	+ 272·7	± 3·7
0·096[3])	0·002527	327·2, 320·2	+ 323·7	± 2·4
	—	—	—	—

pensiert wurden, weniger als ± 1 %. Die etwas minder sicheren Messungen am $SrCl_2$ und $CaCl_2$ entstammen einem früheren Messstadium der Apparatur.

Unabhängig von dem Vorausgehenden könnte, wie schon früher erwähnt, noch eine weitere systematische Fehlerquelle durch Desorptions- und Adsorptionserscheinungen an den Pipetten- und Gefässwänden auftreten. Die in dieser Richtung schon früher angestellten und negativ ausgefallenen Prüfungen wurden bei der jetzigen Genauigkeit wiederholt und ergaben innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen dasselbe negative Resultat.

[1]) Die Messungen am $SrCl_2$ wurden mit einem anderen Differentialcalorimeter ausgeführt als die an den übrigen Salzen (siehe Abschn. III, S. 3). [2]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben. [3]) Mit P_L^*, P_R^*, K_L^* und K_R^* (Kontrollmessung im normalen Calorimeter).

Tabelle 4. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $BaCl_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse KAHLBAUM	Mol. Gew. 244·3	Inhalt der Pipetten (cm^3): $P_L = 23{\cdot}90 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}75 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm^3): $K_L = 1385 \pm 2$ $K_R = 1300 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:

bei $m_{Anf} < 0{\cdot}006$: $< \pm 1{\cdot}3\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}006$: $< \pm 0{\cdot}8\,\%$.

Konzentration[1]) in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·006	0·0001065	$132{\cdot}_0$, $130{\cdot}_3$, $133{\cdot}_2$	$+131{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}7$
	—	—	—	—
0·012	0·0002132	$174{\cdot}_0$, $175{\cdot}_2$	$+174{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}7$
	0·0004227	$159{\cdot}_7$, $164{\cdot}_4$	$+162{\cdot}_1$	$\pm 2{\cdot}0$
0·024	0·0004260	$227{\cdot}_3$, $227{\cdot}_9$	$+227{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·0008456	$207{\cdot}_9$, $209{\cdot}_9$	$+208{\cdot}_9$	$\pm 0{\cdot}1$
0·048	0·0008526	$283{\cdot}_2$, $282{\cdot}_8$	$+283{\cdot}_0$	$\pm 0{\cdot}4$
	0·001689	$261{\cdot}_6$, $257{\cdot}_5$	$+259{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}6$
0·096	0·001706	$329{\cdot}_5$, $331{\cdot}_5$	$+330{\cdot}_5$	$\pm 1{\cdot}4$
	0·003377	$299{\cdot}_2$, $297{\cdot}_8$	$+298{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}5$

Die Sicherheit der Resultate geht auch daraus hervor, dass im Laufe der vorliegenden Messungen vier verschiedene Calorimetergefässe in zwei verschiedenen Gesamtapparaturen zur Anwendung kamen und sich ein harmonisches Bild der Verdünnungswärmen der acht Salze ergab. Ausserdem wurde die Messung des $SrCl_2$ sowohl in der alten als auch in der neuen Apparatur ausgeführt, deren Resultate sich gut zu einer stetigen Kurve vereinigen lassen. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung, die — wie aus den Tabellen 1 bis 8 ersichtlich — bei den meisten Salzen mindestens $\pm 1\,\%$ beträgt, ist gegenüber den früheren Messungen verbessert. Im übrigen geben die in den Tabellen 1 bis 8 angegebenen geschätzten Fehlergrenzen ein Bild über die Gesamtgenauigkeit der Resultate.

[1]) Vgl. Abschn. IV, S. 3. [2]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 5. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $MgBr_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (DE HAËN)	Mol. Gew. 292·2	Inhalt der Pipetten (cm³)	Inhalt der Calorimeterhälften (einschliesslich Pipetten) (cm³):
		$P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$	$K_L = 900 \pm 2$
		$P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	$K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625$: $< \pm 1{\cdot}0\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625$: $< \pm 0{\cdot}5\,\%$

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·0001645	$130{\cdot}_9$, $129{\cdot}_5$, $129{\cdot}_0$, $132{\cdot}_7$	$+ 130{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}6$
	0·0003250	$118{\cdot}_1$, $120{\cdot}_5$, $116{\cdot}_6$, $118{\cdot}_3$	$+ 118{\cdot}_4$	$\pm 0{\cdot}5$
0·0125	0·0003290	$171{\cdot}_7$, $172{\cdot}_0$, $171{\cdot}_6$, $171{\cdot}_7$	$+ 171{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0006494	$158{\cdot}_6$, $158{\cdot}_0$, $158{\cdot}_2$, $157{\cdot}_7$	$+ 158{\cdot}_0$	$\pm 0{\cdot}2$
0·025	0·0006580	$224{\cdot}_3$, $224{\cdot}_9$, $224{\cdot}_3$	$+ 224{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·001299	$203{\cdot}_9$, $203{\cdot}_6$	$+ 203{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}1$
0·05	0·001316	$284{\cdot}_4$, $283{\cdot}_8$, $283{\cdot}_8$, $281{\cdot}_1$	$+ 283{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}5$
	0·002597	$255{\cdot}_7$, $256{\cdot}_8$, $254{\cdot}_9$, $253{\cdot}_4$	$+ 255{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}6$
0·1	0·002632	$340{\cdot}_9$, $341{\cdot}_9$, $345{\cdot}_2$, $341{\cdot}_7$	$+ 342{\cdot}_4$	$\pm 0{\cdot}6$
	0·005195	$304{\cdot}_5$, $304{\cdot}_6$, $305{\cdot}_9$, $303{\cdot}_8$	$+ 304{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}3$

VI. Die interpolierten V_m- und die Φ_m-Werte.

Die Mittelwerte der Einzelmessungen wurden zur Aufstellung der V_m-Kurven benutzt. Innerhalb des experimentell untersuchten Gebiets war dies praktisch ohne Interpolation möglich, da die Anfangskonzentrationen — wie schon in den früheren Arbeiten[2]) — entsprechend gewählt wurden.

Die so aufgestellten Kurven sind in Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt, wobei Fig. 1 den Kurvenanfang unterhalb $\sqrt{m} = 0{\cdot}07$ erkennen lässt. Hier liegen die einzelnen Mittelwerte mit nur sehr geringen Abweichungen auf den einzelnen interpolierten Kurven. Bei höheren

[1]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben. [2]) Vgl. Nr. 19, S. 99ff.

Tabelle 6. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $CaBr_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $CaBr_2 \cdot 2\,H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (DE HAËN)	Mol. Gew. 217·9	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschliesslich Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625$: $< \pm 1{\cdot}0\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625$: $< \pm 0{\cdot}5\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	m_{End}	Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·00625	0·0001645	$123{\cdot}_5$, $124{\cdot}_7$, $123{\cdot}_4$, $123{\cdot}_8$	$+ 123{\cdot}_9$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·0003250	$112{\cdot}_9$, $113{\cdot}_9$, $112{\cdot}_8$, $113{\cdot}_0$	$+ 113{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}2$
0·0125	0·0003290	$161{\cdot}_7$, $161{\cdot}_6$, $162{\cdot}_7$, $162{\cdot}_7$	$+ 162{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·0006494	$147{\cdot}_4$, $147{\cdot}_6$, $147{\cdot}_8$, $148{\cdot}_3$	$+ 147{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}1$
0·025	0·0006580	$205{\cdot}_4$, $204{\cdot}_8$, $206{\cdot}_0$, $206{\cdot}_1$	$+ 205{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·001299	$185{\cdot}_6$, $185{\cdot}_3$, $186{\cdot}_0$, $186{\cdot}_0$	$+ 185{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}1$
0·05	0·001316	$256{\cdot}_1$, $255{\cdot}_6$, $256{\cdot}_1$, $255{\cdot}_7$	$+ 255{\cdot}_9$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·002597	$227{\cdot}_7$, $227{\cdot}_2$, $228{\cdot}_3$, $227{\cdot}_0$	$+ 227{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
0·1	0·002632	$299{\cdot}_6$, $299{\cdot}_4$, $303{\cdot}_6$, $302{\cdot}_7$	$+ 301{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}7$
	0·005195	$264{\cdot}_7$, $264{\cdot}_3$, $267{\cdot}_9$, $267{\cdot}_2$	$+ 266{\cdot}_0$	$\pm 0{\cdot}6$

Konzentrationen lassen sich durch die experimentellen Werte so gut stetige Kurven hindurchlegen, dass hier keine Interpolation notwendig war.

Für die Aufstellung dieser V_m-Kurven war eine möglichst wahrscheinliche Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$ notwendig. Diese stützt sich auf die Neigung der Kurven in dem verdünntesten untersuchten Konzentrationsgebiet von $\sqrt{m} = 0{\cdot}07$ bis $\sqrt{m} = 0{\cdot}01$. Die hieraus zu entnehmenden Neigungsquotienten $A_{exp} = \dfrac{V_{\text{End II End I}}}{\sqrt{m}_{\text{End II}} - \sqrt{m}_{\text{End I}}}$ sind durch den Unterschied der experimentellen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$-Werte der ersten

[3]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 7. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $SrBr_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $SrBr_2 \cdot 6\, H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (DE HAËN)	Mol. Gew. 355·4	Inhalt der Pipetten (cm^3): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschliesslich Pipetten) (cm^3): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:

bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625$: $< \pm 1{\cdot}0\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625$: $< \pm 0{\cdot}5\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·0001645	$120{\cdot}_5$, $120{\cdot}_2$, $120{\cdot}_6$, $120{\cdot}_2$	$+ 120{\cdot}_4$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0003250	$109{\cdot}_7$, $109{\cdot}_4$, $110{\cdot}_4$, $109{\cdot}_4$	$+ 109{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}2$
0·0125	0·0003290	$158{\cdot}_1$, $158{\cdot}_5$, $160{\cdot}_3$, $158{\cdot}_8$	$+ 158{\cdot}_9$	$\pm 0{\cdot}3$
	0·0006494	$144{\cdot}_8$, $143{\cdot}_6$, $144{\cdot}_5$, $145{\cdot}_3$	$+ 144{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
0·025	0·0006580	$196{\cdot}_5$, $195{\cdot}_7$, $196{\cdot}_6$, $197{\cdot}_3$	$+ 196{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·001299	$176{\cdot}_7$, $176{\cdot}_4$, $176{\cdot}_4$, $177{\cdot}_1$	$+ 176{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}1$
0·05	0·001316	$239{\cdot}_9$, $235{\cdot}_0$, $238{\cdot}_9$, $239{\cdot}_1$	$+ 238{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}7$
	0·002597	$211{\cdot}_0$, $209{\cdot}_3$, $210{\cdot}_6$, $210{\cdot}_1$	$+ 210{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}2$
0·1	0·002632	$272{\cdot}_7$, $270{\cdot}_7$	$+ 271{\cdot}_7$	$\pm 1{\cdot}4$
	0·005195	$238{\cdot}_3$, $235{\cdot}_3$	$+ 236{\cdot}_8$	$\pm 2{\cdot}0$

und zweiten Verdünnung und durch die zugehörigen Konzentrationsintervalle gegeben und in Tabelle 9 für die Bromide aufgeführt. Für die Chloride waren die experimentellen Daten etwas ungenauer, so dass sich die Wiedergabe dieser Daten nicht lohnte. Aus Tabelle 9 geht hervor, dass, abgesehen von einigen herausfallenden, sicher nur mit experimentellen Unsicherheiten zusammenhängenden Werten, die Neigungen mit steigender Verdünnung immer noch etwas zunehmen, so dass man den Verlauf in grösserer Verdünnung nicht streng voraussagen kann. Für die Aufstellung der V_m-Kurven aber dürfte es wohl ausreichen, die Auftragungen unter der Annahme

[3]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 8. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\text{Anf}}\, m_{\text{End}}}$ von $BaBr_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (DE HAËN)	Mol. Gew. 333·2	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschliesslich Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\text{Anf}} < 0{\cdot}00625$: $< \pm 1{\cdot}0\,\%$; bei $m_{\text{Anf}} > 0{\cdot}00625$: $< \pm 0{\cdot}5\,\%$.

Konzentration in Mol Liter		Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·0125	0·0003290	156·8, 157·0, 156·8, 156·9	+ 156·9	—
	0·0006494	144·8, 144·9, 143·6, 143·6	+ 144·2	± 0·2
0·025	0·0006580	193·5, 194·5, 195·1, 193·8	+ 194·2	± 0·2
	0·001299	173·7, 174·4, 174·0, 173·8	+ 174·0	± 0·1
0·05	0·001316	231·0, 231·5, 230·6, 229·8	+ 230·7	± 0·2
	0·002597	205·8, 205·5, 204·5, 203·9	+ 204·9	± 0·3
0·1	0·002632	264·5, 264·8	+ 264·7	± 0·1
	0·005195	230·1, 230·0	+ 230·1	—

strenger $\sqrt{m}$-Proportionalität bis $\sqrt{m} = 0$ mit einer Neigung A_{extrapol} zu extrapolieren, die meist noch etwas grösser ist als die Neigungsgrössen des geringsten gemessenen Konzentrationsintervalls. Diese Werte A_{extrapol} für alle acht Salze sind in Tabelle 9 angegeben. Die hiermit gewonnenen Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Werte für runde Konzentrationen finden sich in Tabelle 10. Die für alle V_m-Werte eines Salzes additive, durch die Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$ bedingte Unsicherheit dürfte wohl nicht mehr als $F_2 = \pm 2$ cal/Mol Salz betragen. Entsprechend ist in den Fig. 1 und 2 der Ordinatenanfangspunkt nicht mit 0, sondern mit F_2 bezeichnet.

Ausserdem kann durch die Messung selbst in V_m, entsprechend der allgemeinen Fehlerdiskussion unter Mitberücksichtigung der Interpolation, ein Fehler von $F_1 = \pm 2$ cal/Mol Salz enthalten sein.

[1]) Als Berechnungsgrössen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 9[1]).

Konzentrationsintervall	$A_{extrapol}$			
	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
0·01 — 0 extrapol.	2440	2360	2280	2240
$\sqrt{m}_{End\ II} - \sqrt{m}_{End\ I}$	A_{exp}			
	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
0·072 — 0·051	1820	1700	1680	1670
0·051 — 0·036	1910	1920	1890	1750
0·036 — 0·026	2000	1915	1910	1940
0·026 — 0·018	1880	1980	1950	1730
0·018 — 0·013	2330	2060	2060	—
	$A_{extrapol}$			
0·013 — 0 extrapol.	2320	2200	2160	2140

Aus diesen V_m-Kurven wurden nun die differentiellen Verdünnungswärmen Φ_m nach der bekannten Formel $\Phi_m = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{V_{m_h\, m_n}}{m_h - m_n} \cdot m_{mittel}$ berechnet. Das hierzu notwendige Molenverhältnis $\frac{n_2}{n_1}$[2]), das für alle acht Salze in den Tabellen 10 und 11, Spalte 2, angegeben ist, bezieht sich streng genommen nur auf das $BaCl_2$, kann aber für alle Salze gleich gross angenommen werden, da eine genauere Prüfung ergibt, dass die Abweichung von diesen Werten für die beiden aussen in der Reihe stehenden Salze $MgCl_2$ und $BaBr_2$ in den grössten angegebenen Konzentrationen nur $\pm 1\,^0/_{00}$ beträgt. Die so erhaltenen Φ_m-Werte sind in der Tabelle 11 für alle acht Salze zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Dabei wurde die Ordinate im Kurvenanfang zehnfach überhöht. Ferner sind die Φ_m-Werte der Chloride und der Bromide der besseren Übersicht halber mit verschobener Ordinate gezeichnet. Die in der Tabelle 11 angegebene geschätzte Fehlergrenze $F_3 = \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 0{\cdot}5$ cal/Mol H_2O ergibt sich aus der Unsicherheit der Be-

[1]) Die Zahlenbeträge A_{exp} und $A_{extrapol}$ sollen nicht den Anspruch auf Genauigkeit entsprechend der angegebenen Ziffernzahl erheben; $A_{extrapol}$ stellen Ergebnisse dar, die qualitativ die Abstufung von V_m in grosser Verdünnung sehr wahrscheinlich richtig wiedergeben. [2]) Berechnet mit den Dichteangaben von J. N. Sugden (J. chem. Soc. London **1926**, 176).

Tabelle 9[1]).

Konzentrationsintervall	A_{extrapol}			
	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
0·01 — 0 extrapol.	2440	2360	2280	2240
$\sqrt{m}_{\text{End II}} - \sqrt{m}_{\text{End I}}$	A_{exp}			
	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
0·072 — 0·051	1820	1700	1680	1670
0·051 — 0·036	1910	1920	1890	1750
0·036 — 0·026	2000	1915	1910	1940
0·026 — 0·018	1880	1980	1950	1730
0·018 — 0·013	2330	2060	2060	—
	A_{extrapol}			
0·013 — 0 extrapol.	2320	2200	2160	2140

Aus diesen V_m-Kurven wurden nun die differentiellen Verdünnungswärmen Φ_m nach der bekannten Formel $\Phi_m = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{V_{m_h\, m_n}}{m_h - m_n} \cdot m_{\text{mittel}}$ berechnet. Das hierzu notwendige Molenverhältnis $\frac{n_2}{n_1}$[2]), das für alle acht Salze in den Tabellen 10 und 11, Spalte 2, angegeben ist, bezieht sich streng genommen nur auf das $BaCl_2$, kann aber für alle Salze gleich gross angenommen werden, da eine genauere Prüfung ergibt, dass die Abweichung von diesen Werten für die beiden aussen in der Reihe stehenden Salze $MgCl_2$ und $BaBr_2$ in den grössten angegebenen Konzentrationen nur $\pm 1\,^0/_{00}$ beträgt. Die so erhaltenen Φ_m-Werte sind in der Tabelle 11 für alle acht Salze zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Dabei wurde die Ordinate im Kurvenanfang zehnfach überhöht. Ferner sind die Φ_m-Werte der Chloride und der Bromide der besseren Übersicht halber mit verschobener Ordinate gezeichnet. Die in der Tabelle 11 angegebene geschätzte Fehlergrenze $F_3 = \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 0{\cdot}5$ cal/Mol H_2O ergibt sich aus der Unsicherheit der Be-

[1]) Die Zahlenbeträge A_{exp} und A_{extrapol} sollen nicht den Anspruch auf Genauigkeit entsprechend der angegebenen Ziffernzahl erheben; A_{extrapol} stellen Ergebnisse dar, die qualitativ die Abstufung von V_m in grosser Verdünnung sehr wahrscheinlich richtig wiedergeben. [2]) Berechnet mit den Dichteangaben von J. N. Sugden (J. chem. Soc. London **1926**, 176).

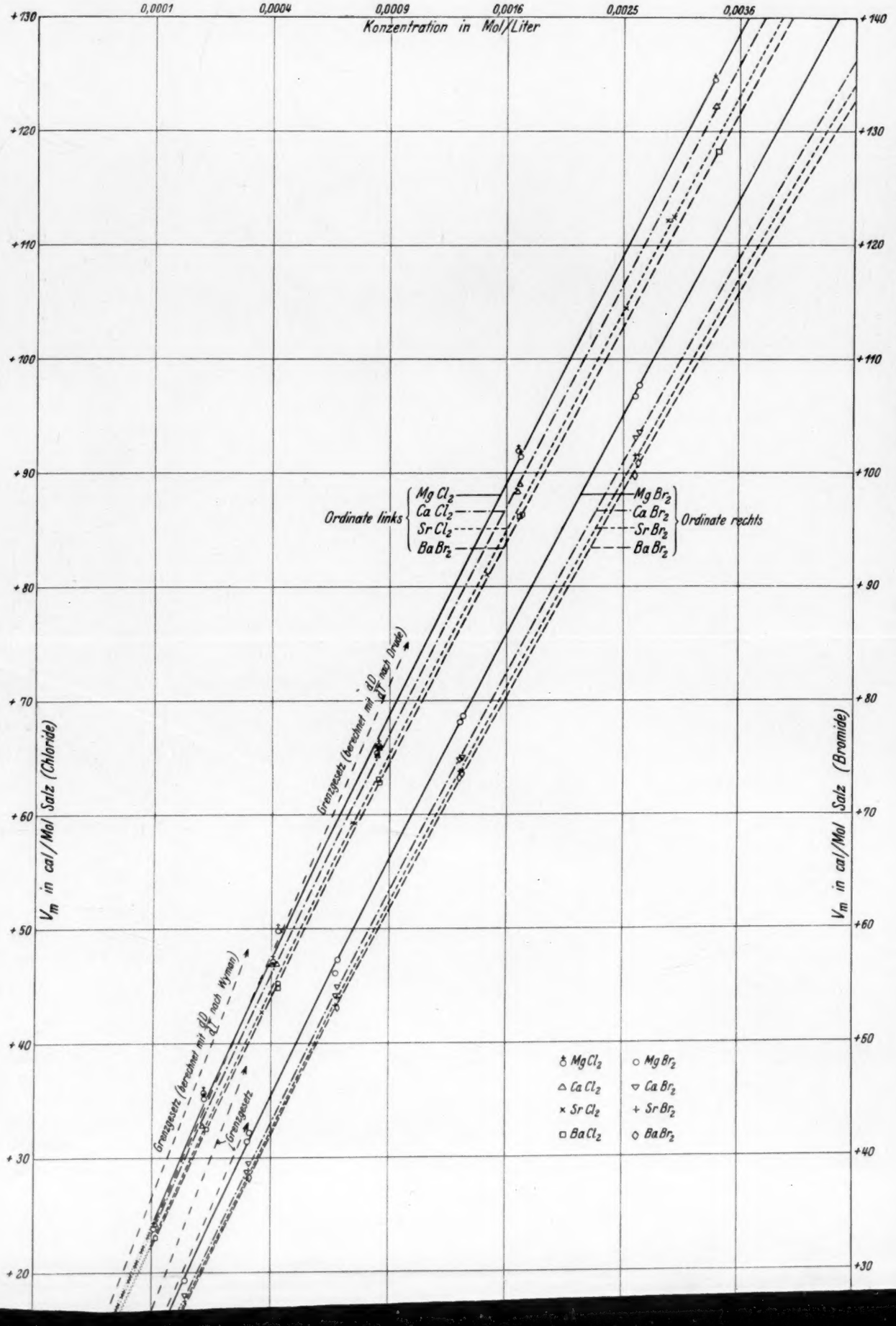
0,0001
0,0004
0,0009
0,0016
0,0025
0,0036
Konzentration in Mol/Liter
+130
+120
+110
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
+20
+140
+130
+120
+110
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
V_m in cal/Mol Salz (Chloride)
V_m in cal/Mol Salz (Bromide)
Ordinate links
$MgCl_2$
$CaCl_2$
$SrCl_2$
$BaBr_2$
Ordinate rechts
$MgBr_2$
$CaBr_2$
$SrBr_2$
$BaBr_2$
Grenzgesetz (berechnet mit $d\Phi$ nach Wyman)
Grenzgesetz (berechnet mit $d\Phi$ nach Drude)
Grenzgesetz
$MgCl_2$
$CaCl_2$
$SrCl_2$
$BaCl_2$
$MgBr_2$
$CaBr_2$
$SrBr_2$
$BaBr_2$

Tabelle 10. V_m-Werte für acht Erdalkalihalogenide bei 25° C. Geschätzte Fehlergrenzen durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (einschliesslich F_{syst}); durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (gleich für alle V_m).

$\sqrt{m}=$	$100\,\frac{n_2}{n_1}=$	V_m in cal/Mol Salz[1]							
		$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
0·01	0·00018	+ 24·3	+ 23·5	+ 22·7	+ 22·3	+ 23·2	+ 21·9	+ 21·5	+ 21·2
0·02	0·00072	+ 47·3	+ 45·9	+ 44·7	+ 44·0	+ 45·3	+ 43·0	+ 42·4	+ 42·0
0·03	0·00163	+ 68·6	+ 66·9	+ 65·4	+ 64·5	+ 66·0	+ 63·2	+ 62·4	+ 61·6
0·04	0·00289	+ 89·0	+ 87·0	+ 85·0	+ 84·0	+ 86·0	+ 82·6	+ 81·2	+ 80·2
0·05	0·00451	+ 109	+ 107	+ 104	+ 103	+ 105	+ 101	+ 100	+ 99
0·06	0·00650	+ 129	+ 126	+ 123	+ 122	+ 124	+ 119	+ 117	+ 116
0·07	0·00885	+ 148	+ 145	+ 142	+ 140	+ 143	+ 137	+ 134	+ 133
0·08	0·01156	+ 167	+ 164	+ 160	+ 158	+ 161	+ 153	+ 151	+ 149
0·09	0·01463	+ 185	+ 181	+ 178	+ 176	+ 179	+ 169	+ 167	+ 165
0·10	0·01806	+ 202	+ 198	+ 194	+ 192	+ 196	+ 185	+ 181	+ 179
0·11	0·02185	+ 219	+ 215	+ 210	+ 208	+ 212	+ 200	+ 195	+ 193
0·12	0·02601	+ 235	+ 230	+ 226	+ 223	+ 228	+ 213	+ 208	+ 206
0·13	0·03053	+ 250	+ 246	+ 241	+ 238	+ 243	+ 227	+ 220	+ 218
0·14	0·03540	+ 265	+ 260	+ 255	+ 252	+ 257	+ 239	+ 232	+ 229
0·15	0·04065	+ 280	+ 274	+ 269	+ 266	+ 271	+ 251	+ 243	+ 239
0·16	0·04625	+ 295	+ 288	+ 282	+ 279	+ 284	+ 263	+ 253	+ 249
0·17	0·05222	+ 309	+ 301	+ 295	+ 292	+ 297	+ 274	+ 263	+ 259
0·18	0·05855	+ 322	+ 314	+ 307	+ 304	+ 309	+ 286	+ 273	+ 268
0·19	0·06524	+ 336	+ 326	+ 319	+ 316	+ 322	+ 297	+ 282	+ 277
0·20	0·07230	+ 350	+ 339	+ 331	+ 327	+ 334	+ 307	+ 292	+ 286
0·215	0·08356	+ 370	+ 357	+ 347	+ 342	+ 351	+ 322	+ 305	+ 298
0·235	0·09985	+ 396	+ 380	+ 366	+ 361	+ 374	+ 341	+ 321	+ 314
0·255	0·1176	+ 421	+ 402	+ 385	+ 378	+ 395	+ 359	+ 336	+ 328
0·275	0·1368	+ 444	+ 422	+ 401	+ 393	+ 415	+ 375	+ 349	+ 341
0·295	0·1575	+ 466	+ 440	+ 416	+ 407	+ 433	+ 390	+ 362	+ 353
0·315	0·1796	+ 486	+ 457	+ 430	+ 421	+ 449	+ 404	+ 373	+ 363

stimmung der Werte $V_{m_h m_n}$, die mit einem maximalen Fehler von $\pm 0{\cdot}5$ cal/Mol Salz aus den interpolierten V_m-Kurven entnommen werden konnten.

VII. Diskussion der Resultate.

Wie bei allen früheren Untersuchungen haben sich auch bei den vorliegenden Messungen der zwei-ein-wertigen Salze in den grössten erreichten Verdünnungen positive Verdünnungswärmen ergeben. Was die Grösse anbelangt, so ist es bemerkenswert, dass selbst bei Anfangskonzentrationen von $^1/_{1000}$ mol. hier noch integrale Verdünnungswärmen von rund + 65 cal/Mol Salz auftreten. Auch in bezug auf die

[1]) Die für V_m stets angegebene dritte Ziffer soll nicht die Absolutgenauigkeit zum Ausdruck bringen, sondern nur die Abstufung zwischen den Salzen erkennen lassen.

Tabelle 11. Φ_m-Werte für acht Erdalkalihalogenide bei 25° C.

Geschätzte Fehlergrenze: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 0{\cdot}5$ cal/Mol H_2O.

$\sqrt{m} =$	$100\frac{n_2}{n_1} =$	$\Phi_m \cdot 10^3$ in cal/Mol H_2O[1]							
		$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
0·01	0·00018	+ 0·022	+ 0·021	+ 0·020	+ 0·020	+ 0·021	+ 0·019	+ 0·019	+ 0·019
0·02	0·00072	+ 0·160	+ 0·157	+ 0·154	+ 0·153	+ 0·155	+ 0·152	+ 0·149	+ 0·148
0·03	0·00163	+ 0·505	+ 0·495	+ 0·485	+ 0·480	+ 0·488	+ 0·473	+ 0·466	+ 0·461
0·04	0·00289	+ 1·17	+ 1·14	+ 1·12	+ 1.11	+ 1·13	+ 1·09	+ 1·08	+ 1·06
0·05	0·00451	+ 2·22	+ 2·19	+ 2·16	+ 2·13	+ 2·16	+ 2·07	+ 2·03	+ 2·01
0·06	0·00650	+ 3·77	+ 3·74	+ 3·67	+ 3·63	+ 3·69	+ 3·45	+ 3·39	+ 3.35
0·07	0·00885	+ 5·85	+ 5·82	+ 5·70	+ 5·64	+ 5·82	+ 5·30	+ 5·20	+ 5·14
0·08	0·01156	+ 8·51	+ 8·37	+ 8·23	+ 8·18	+ 8·32	+ 7·63	+ 7·44	+ 7·35
0·09	0·01463	+11·7	+11·5	+11·3	+11·2	+11·3	+10·4	+10·1	+ 9·94
0·10	0·01806	+15·4	+15·1	+14·8	+14·6	+14·9	+13·5	+13·0	+12·8
0·11	0·02185	+19·7	+19·2	+18·9	+18·6	+19·1	+17·2	+16·1	+15·9
0·12	0·02601	+24·8	+24·0	+23·6	+23·4	+23·9	+20·9	+19·5	+19·0
0·13	0·03053	+30·6	+29·4	+29·0	+28·8	+29·2	+25·4	+23·2	+22·6
0·14	0·03540	+36·9	+35·2	+34·9	+34·7	+34·9	+30·5	+27·5	+26·8
0·15	0·04065	+44·2	+41·8	+41·5	+41·2	+41·2	+36·3	+32·3	+31·4
0·16	0·04625	+52·5	+49·2	+48·5	+48·1	+48·1	+42·9	+37·7	+36·2
0·17	0·05222	+61·7	+57·7	+55·9	+55·0	+55·9	+50·2	+43·9	+41·7
0·18	0·05855	+72·2	+66·9	+63·8	+62·2	+64·8	+58·5	+50·6	+48·0
0·19	0·06524	+83·7	+77·5	+71·9	+69·4	+75·0	+66·3	+57·6	+54·5
0·20	0·07230	+96·9	+88·9	+80·2	+76·6	+86·0	+74·5	+65·1	+61·5
0·215	0·08356	+ 119	+ 107	+93·0	+88·5	+ 104	+88·0	+76·4	+72·3
0·235	0·09985	+ 150	+ 131	+ 110	+ 104	+ 129	+ 107	+91·5	+86·8
0·255	0·1176	+ 181	+ 157	+ 130	+ 122	+ 153	+ 127	+ 106	+ 102
0·275	0·1368	+ 213	+ 182	+ 150	+ 140	+ 177	+ 148	+ 121	+ 117
0·295	0·1575	+ 244	+ 207	+ 171	+ 159	+ 201	+ 167	+ 137	+ 131
0·315	0·1796	+ 276	+ 232	+ 192	+ 178	+ 225	+ 187	+ 151	+ 146

Konzentrationsabhängigkeit zeigt sich wiederum, dass V_m zwar annähernd proportional $\sqrt{m}$ ansteigt, hiervon aber mit grösser werdenden Konzentrationen immer mehr nach der negativen Seite abbiegt. Bei einer Auftragung der Verdünnungswärmen gegen eine $\sqrt[3]{m}$-Abszisse, wie es in formaler Analogie zu den KOHLRAUSCHschen Leitfähigkeitsmessungen[2]) versucht wurde, war die (entgegengesetzt gerichtete) Abweichung von der Geradlinigkeit noch stärker.

Der Mittelwert der — wie oben angegeben — für die Extrapolation abgeschätzten Anfangsneigungen A_{extrapol} der obigen zwei-ein-wertigen Salze ist 6·7 mal grösser als der entsprechende Durchschnittswert der bisher gemessenen ein-ein-wertigen Salze und 3·1 mal kleiner als der der beiden zwei-zwei-wertigen Salze $MgSO_4$ und $CaSO_4$.

[1]) Bezüglich der dritten Ziffer vgl. Anm. 1 zu Tabelle 10. [2]) R. LORENZ und PH. OSSWALD, Z. anorg. Ch. **114**, 209. 1920.

Auffallend ist jedenfalls die weitgehende Übereinstimmung der Verdünnungswärmen aller acht Salze in grosser Verdünnung. Die vorhandenen geringen individuellen Unterschiede haben sich hier nur dank der erreichten Messgenauigkeit festlegen lassen. In bezug auf diese Feinheiten sind die Verdünnungswärmen der zwei-ein-wertigen Salze mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion — entsprechend den ein-ein-wertigen Salzen — sowohl was die Reihe $Mg—Ca—Sr—Ba$ als auch die $Cl—Br$ anbelangt, eindeutig umgekehrt abgestuft wie die atomtheoretisch abschätzbaren Radien der variablen wasserfreien Ionen.

Die Diskussion der Verdünnungswärmen der zwei-ein-wertigen Salze vom Standpunkt der DEBYE-HÜCKELschen Theorie aus, in der bekanntlich nur die COULOMBschen Kräfte zwischen starr angenommenen Ionen berücksichtigt werden, sei zahlenmässig nur durchgeführt unter Zugrundelegung der ersten Näherung, des Grenzgesetzes. Die genauere Durchrechnung, die sogenannte zweite Näherung, unter Berücksichtigung eines a-Wertes[1]), ist nicht ausgewertet, und die dritte Näherung, unter Berücksichtigung weiterer höherer Glieder[2]), ist bis heute noch nicht entwickelt worden, zumal bezüglich des Einsetzens einer definierten Grösse a vielleicht auch grundsätzliche Schwierigkeiten bestehen. (Vgl. S. 21ff.)

Zur Berechnung der Grenzgesetzneigung bei 25° C wurde der WYMANsche Wert für $\frac{dD}{dT}$ benutzt, da dieser — wie schon früher erwähnt[3]) — hier ungefähr dem Mittelwert aller übrigen Bestimmungen entspricht. Somit ergibt sich für $A_{\text{theor}} = 2668$, also 5·2mal mehr als bei den ein-ein-wertigen Salzen. Wie Fig. 1 und 2 zeigen, verläuft diese theoretische Kurve noch etwas oberhalb der Kurve mit der grössten Anfangsneigung[4]). Eine bessere Übereinstimmung ist aber wegen der schon mehrfach erwähnten Unsicherheit in $\frac{dD}{dT}$ nicht zu erwarten.

Es war versucht worden, die dritte Näherung für den zwei-ein-wertigen Fall auszurechnen; die Rechnungen haben zwar bisher noch

[1]) Nr. 18, Formel (7). [2]) Nr. 18, Formel (15). Berechnet unter der Annahme $\frac{da}{dT} = 0$. [3]) Nr. 22, S. 774, ferner Nr. 27, S. 349, Anm. 3. [4]) Zum Vergleich ist ausserdem die mit dem aus der DRUDEschen Interpolationsformel erlangten Wert für $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}353$ für 25° C berechnete Neigung eingezeichnet.

zu keinem abschliessenden Ergebnis geführt. Immerhin lässt sich schon aus den bisherigen Rechnungen so viel entnehmen, dass auch beim zwei-ein-wertigen[1]) Fall die Verdünnungswärmen verschiedener Salze mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion umgekehrt abgestuft sein sollten wie die „a-Werte" auf Grund der Variation des einen Ions. Nun stellt der in die Theorie formal eingeführte Parameter a bekanntlich[2]) weder den Radius noch den Durchmesser eines Ions, sondern eine nicht streng überschaubare mittelwertartige Funktion des Radius des jeweiligen (hydratisierten oder nichthydratisierten) Zentralions und der Radien sämtlicher in der „Ionenwolke" vorkommenden Ionenarten dar. Am ehesten kann man a näherungsweise der Summe der Radien der beiden Ionen des Salzes gleich setzen.

Zur näheren Erläuterung sei bei dieser Gelegenheit einmal auf eine Vereinfachung hingewiesen, die man in der DEBYE-HÜCKELschen Grundgleichung — ganz abgesehen von den anderen, schon mehrfach erwähnten Näherungsannahmen — bei der Einführung eines bestimmten a-Wertes macht. Nehmen wir der Einfachheit halber ein ein-ein-wertiges Salz an, das aus einem grösseren Kation K mit dem Radius r und einem kleineren Anion A mit dem Radius s bestehe. Nehmen wir wie üblich weiter an, die Ionen besitzen starre Kugelsymmetrie, so dass sie also auch durch einseitig benachbarte Ionen keine influenzierten Dipole bilden können, und dass Wassermoleküle keine störende Rolle spielen. Dann beträgt der Mindestabstand, bis auf den sich an ein zentral gedachtes Kation ein Anion nähern kann, $r+s$, während ein Kation bis auf $r+r$ herankommen kann. Einem zentralen Anion dagegen kann sich ein Anion auf $s+s$, ein Kation wieder auf $r+s$ nähern.

Nimmt man nun mit DEBYE-HÜCKEL für die Verteilung der Kationen und der Anionen um ein Zentralion die Gültigkeit des BOLTZMANNschen und des POISSONschen Gesetzes an, dann sollte eine Gesamtverteilung resultieren, die man schematisch etwa wie nebenstehend skizziert darstellen kann (Fig. 3).

---

[1]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von den Herren T. H. GRONWALL und V. K. LA MER, Columbia University, sind inzwischen die Aktivitätskoeffizienten für den ein-zwei- und ein-drei-wertigen Fall bis zur dritten Näherung berechnet worden, worüber wohl an anderer Stelle berichtet werden wird. Hiermit lassen sich auch die Verdünnungswärmen berechnen, doch sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass sich wiederum Antibasie zwischen V_m und a ergibt. [2]) Vgl. z. B. Nr. 18, S. 671, Anm. 1.

Tatsächlich rechnet man aber für jedes Zentralion nur mit einem Parameter a und in den bisher ausgewerteten symmetrischen Fällen sogar für beide Zentralionen mit demselben a-Wert. Da jeweils die Zahl der in der Ionenwolke vorkommenden entgegengesetzt geladenen Ionen jedenfalls grösser ist als die der gleichnamigen Ionen, wird der Mindestabstand $r+s$ stärker ins Gewicht fallen als die anderen Abstände $r+r$ bzw. $s+s$.

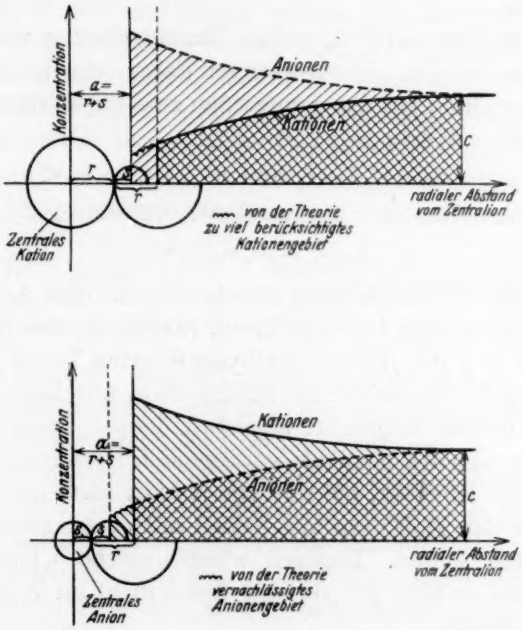

Fig. 3. Konzentrationsverlauf und Mindestabstände der gleichnamig und der entgegengesetzt geladenen Ionen einer „Ionenwolke" bei ungleich grossen Ionen (schematisch).

Nehmen wir daher an, dass in erster Näherung das a als $r+s$ zu deuten ist. Dann wird also rechnerisch so verfahren, als ob um das Zentralion K in der Kugelschale mit den Radien $s+r$ und $r+r$ auch Kationen vorhanden seien, und dass entsprechend um A in der Kugelschale mit den Radien $s+s$ und $r+s$ keine Anionen vorhanden seien. Die Rechnung ergibt also für die aufzuwendende elektrische Dehnungsenergie der Wolke um das Kation einen etwas zu kleinen, für die um das Anion einen etwas zu grossen Betrag. Wie gross die beiden Differenzbeträge absolut und insbesondere im Vergleich mit-

einander sind, wie gross demnach der Gesamtfehler der theoretischen Formel ist, lässt sich zahlenmässig ohne genauere und noch nicht bekannte Rechnung nicht angeben. Dass sich beide Differenzen gerade kompensieren, erscheint nicht wahrscheinlich. Angesichts der auch sonst noch in der Theorie vorhandenen Näherungsannahmen mag aber dieser qualitative Hinweis genügen, woraus sich vielleicht auch etwaige Unstimmigkeiten bei der Diskussion der a-Werte erklären lassen können.

Nach der DEBYE-HÜCKELschen Durchrechnung würden, wie es sich schon bei einigen ein-ein-wertigen Salzen ergeben hatte, der gefundenen Abstufung bei den gemessenen zwei-ein-wertigen Salzen entsprechend, die a-Werte

$$a_{MgCl_2} < a_{CaCl_2} < a_{SrCl_2} < a_{BaCl_2} \text{ und } a_{MgBr_2} < a_{CaBr_2} < a_{SrBr_2} < a_{BaBr_2}$$

symbat mit den Radien r der variierten wasserfreien Ionen

$$r_{Mg} < r_{Ca} < r_{Sr} < r_{Ba}$$

ansteigen. Formal könnte man allerdings auch eine Antibasie von a und r der wasserfreien Ionen erklären, und zwar etwa durch die Annahme, dass in a die Radien der hydratisierten Ionen eingehen, die man sich wegen der steigenden Hydratation mit kleiner werdenden Ionenradien gerade umgekehrt abgestuft denken könnte[1]).

Nun folgt aus den bis heute vorliegenden Rechnungen, dass allein auf Grund von Effekten, die nur von a individuell abhängen, Überschneidungen der V_m-Kurve von Salzen mit einem gemeinsamen Ion nicht auftreten sollten. Dagegen würden solche Überschneidungen von V_m bei Salzen ohne gemeinsame Ionen nicht im Widerspruch mit der Theorie stehen.

Während nun tatsächlich bei den ein-ein-wertigen Salzen Überschneidungen in beiden Fällen, d. h. mit und ohne ein gemeinsames Ion vorkommen, verhalten sich die V_m-Kurven obiger zwei-ein-wertiger Salze in dieser Hinsicht nicht entgegengesetzt der Theorie. Dagegen lässt sich, wie vorweggenommen werden soll, die schon in 0·01 mol. Lösung negative Φ_m-Werte ergebende V_m-Kurve vom $Ba(NO_3)_2$, genau wie früher z. B. beim $NaNO_3$, KNO_3, $NaJO_3$, nicht mit der Theorie vereinbaren. Einige solcher Schwierigkeiten in der Deutung der vor allen Dingen in höheren Konzentrationen auftretenden Eigenarten sind bereits an anderer Stelle[2]) erwähnt worden.

[1]) Vgl. hierzu auch E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 223. 1924. Physikalisch ist aber dieser Ausweg nicht voll befriedigend. [2]) Nr. 22, S. 775ff.

VIII. Vergleich der Verdünnungswärmen mit den Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten.

Da für einige der obigen zwei-ein-wertigen Salze auch die Aktivitätskoeffizienten bei 25° C und die osmotischen Koeffizienten vorliegen, möge im folgenden noch einiges über deren Zusammenhang mit den Verdünnungswärmen gesagt werden, zumal die experimentellen f_a- und f_0-Werte einerseits und die V_m- und Φ_m-Werte andrerseits bisher meist nur unabhängig voneinander mit der Theorie der starken Elektrolyte verglichen worden sind. Aber gerade ein Vergleich der Koeffizienten und der Verdünnungswärmen untereinander und beider mit der Theorie ergibt eine Reihe von neuen Gesichtspunkten.

Was zunächst den gegenseitigen Vergleich von f_a und f_0 anbelangt, so erkennt man ihren inneren Zusammenhang an Hand der bekannten Beziehung zur freien elektrischen Energie F_e des betreffenden Systems:

$$(1-f_0) = \frac{1}{c \cdot RT} \cdot \frac{\partial F_e}{\partial V}\,^{1)}, \qquad \ln f_a = \frac{1}{(\nu_1+\nu_2)RT} \frac{\partial F_e}{\partial n}\,^{2)},$$

$$V_m = F_e - T \frac{\partial F_e}{\partial T}\,^{3)};$$

f_0 und f_a wie auch Φ_m werden als differentiale Grössen die für die Konzentrationsabhängigkeit massgebenden Einflüsse stärker zum Ausdruck bringen als die integralen Verdünnungswärmen V_m. Andrerseits äussert sich die Abweichung der Lösung vom idealen Verhalten, sofern $0{\cdot}5 < f_0$ (bzw. $f_a) < 1$, in den Absolutwerten von V_m und Φ_m verhältnismässig stärker als in f_0 oder f_a, da nur die Differenzbeträge $1-f_0$ bzw. $1-f_a$ ein unmittelbares Charakteristikum der entsprechenden Effekte darstellen, während diese in V_m und Φ_m selbst zum Ausdruck kommen.

Allerdings lässt sich eine strenge Aussage über Beziehungen zwischen V_m, Φ_m, f_0 und f_a nur in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten treffen, wofür sich rein thermodynamisch ergibt:

$$\frac{d \ln f_a}{dT} = \frac{A_m - L_0}{\nu RT^2}; \qquad \frac{df_0}{dT} = \frac{-\frac{n_1}{n_2} \cdot \Phi_m}{\nu RT^2} = \frac{A_m - L_m}{\nu RT^2}\,^{4)}.$$

[1]) Vgl. etwa die Zusammenstellung bei A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 448. [2]) Vgl. z. B. T. H. Gronwall, V. K. la Mer und K. Sandved, Physikal. Z. **29**, 366. 1928. $\nu_1 + \nu_2 = \nu$ = Zahl der Ionen im Molekül. [3]) Nr. 18, S. 672. [4]) In der Ableitung für $\frac{df_0}{dT}$ ist lediglich die Annahme enthalten, dass das partielle molare Volumen des Lösungsmittels in der Lösung gleich dem Molvolumen des reinen Lösungsmittels ist. Über die Grössen A_m, L_m, L_0, V_m, Φ_m siehe Nr. 12, S. 5 bis 7.

Überdies kann hiernach, entsprechend dem typischen Konzentrationsverlauf von L_m und Λ_m [siehe z. B. KCl[1])], die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten unter Umständen, d. h. bei geeigneter Konzentration, nicht nur der Grösse, sondern sogar dem Vorzeichen nach von der des Aktivitätskoeffizienten verschieden sein. Was die Grössenordnung der Temperaturabhängigkeit anbelangt, so ergibt sich z. B. für $MgCl_2$ in 0·1 mol. Lösung $\frac{d \ln f_a}{dT} = 1{\cdot}2^0/_{00}$/Grad, in 0·01 mol. Lösung $\frac{d \ln f_a}{dT} = 0{\cdot}54^0/_{00}$/Grad, was bei manchen Betrachtungen nicht zu vernachlässigen sein dürfte. Im übrigen wäre es von thermodynamischer Seite aus durchaus zulässig, dass die Absolutbeträge der f_0- und f_a-Werte bei gleicher Konzentration zahlenmässig und sogar dem Vorzeichen nach ganz anders abgestuft sind als die V_m-Werte, da man wohl keine genauere allgemeine Annahme über die Integrationskonstante zugrunde legen kann.

Dagegen sollte die Einbeziehung der Debye-Hückelschen Theorie einen genaueren Vergleich der Absolutbeträge von f_a und f_0 mit V_m und Φ_m ermöglichen. Eine Schwierigkeit bildet allerdings die Unsicherheit in unseren Kenntnissen über den Temperaturverlauf von D, demzufolge die theoretischen V_m- und Φ_m-Werte relativ ungenauer sind als die theoretischen f_0- und f_a-Werte. Es erscheint deshalb zweckmässiger, statt der Absolutwerte von V_m und Φ_m ihre von solchen Unsicherheiten unabhängige Abstufung mit denen der f_0- und f_a-Werte verschiedener Salze mit einem gemeinsamen Ion bei gleicher Konzentration zu vergleichen. Bei den ein-ein-wertigen und zwei-zwei-wertigen Salzen hatte sich für f_0 und f_a nach der Durchrechnung von Gronwall, la Mer und Sandved[2]) und für V_m nach Nr. 18, S. 674 bis 675 eine eindeutige Abstufung derart ergeben, dass Salze mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion um so grössere V_m- bzw. um so kleinere f_0- und f_a-Werte zeigen, je kleiner die a-Werte auf Grund der Variation des einen Ions waren. Soweit der bisherige Stand der Durchrechnungen der theoretischen V_m-Werte zwei-ein-wertiger Salze eine Voraussage gestattet, sollte wohl auch bei diesen Salzen für die Abstufung von f_0 und f_a einerseits und V_m andrerseits dasselbe gelten[3]).

---

[1]) Nr. 27, S. 359. [2]) Gronwall, la Mer und Sandved, Physikal. Z. 29, 358. 1928. [3]) Vgl. hierzu auch Anm. 1, S. 16.

Tatsächlich findet man nun, dass analog den Reihen

$$a_{LiF} < a_{KF} < a_{RbF}; \quad a_{NaCl} < a_{NaBr}$$

bei den Erdalkalihalogeniden die experimentellen V_m-Werte bei 25° C ($m = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}0001$) so abgestuft sind, dass nach der Theorie die a-Werte vom *Mg* zum *Ba* und vom *Cl* zum *Br* zunehmen:

$$\begin{array}{ccccc} V_{m_{MgCl_2}} & > & V_{m_{CaCl_2}} & > & V_{m_{SrCl_2}} > V_{m_{BaCl_2}}, \\ \vee & & \vee & & \vee \quad \vee \\ V_{m_{MgBr_2}} & > & V_{m_{CaBr_2}} & > & V_{m_{SrBr_2}} > V_{m_{BaBr_2}}, \end{array}$$

demnach

$$\begin{array}{ccccc} a_{MgCl_2} & < & a_{CaCl_2} & < & a_{SrCl_2} < a_{BaCl_2}, \\ \wedge & & \wedge & & \wedge \quad \wedge \\ a_{MgBr_2} & < & a_{CaBr_2} & < & a_{SrBr_2} < a_{BaBr_2}. \end{array}$$

Andrerseits sind aber sowohl die Aktivitätskoeffizienten bei 25° C[1]) ($m = 1{\cdot}0$ bis $0{\cdot}01$) als auch die aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen[2]), also bei $t = 0$ ($m = 1{\cdot}0$ bis $0{\cdot}01$) zu entnehmenden osmotischen Koeffizienten so abgestuft, dass die a-Werte von *Mg* zum *Ba* abnehmen:

$$f_{a_{CaCl_2}} > f_{a_{SrCl_2}} > f_{a_{BaCl_2}}, \text{ demnach } a_{CaCl_2} > a_{SrCl_2} > a_{BaCl_2}.$$
$$f_{0_{MgCl_2}} > f_{0_{CaCl_2}} > f_{0_{BaCl_2}}, \text{ demnach } a_{MgCl_2} > a_{CaCl_2} > a_{BaCl_2}.$$

Wie oben[3]) schon angedeutet, könnte aus obiger Abstufung von V_m allein oder aus der von f_a und f_0 allein auf Grund ihrer Symbasie und Antibasie mit den Radien der wasserfreien Ionen noch kein Widerspruch gegen die Theorie gefolgert werden. Dagegen sind die beiden so erschlossenen a-Reihen zusammengenommen vom Standpunkt der Theorie aus nicht miteinander vereinbar, da selbstverständlich sowohl für die V_m-Werte als auch für die f_0- und f_a-Werte desselben Salzes derselbe a-Wert massgebend sein müsste[4]).

---

[1]) H. S. Harned u. G. Åkerlöf, Physikal. Z. **27**, 411. 1926. [2]) Siehe die Angaben in den Int. Crit. Tables IV, S. 254. Daselbst weitere Literatur. [3]) Siehe S. 18.

[4]) Es ist unwahrscheinlich, dass diese Diskrepanz darauf zurückzuführen ist, dass in der Theorie a temperaturunabhängig angenommen worden ist, worauf schon früher hingewiesen wurde (Nr. 22, S. 777). Formal müsste sonst eine solche Erklärung darauf hinauslaufen, dass die aus f_a bzw. f_0 entnommene Abstufung der a-Werte die richtige ist. Der Anteil von V_m, der von dem von T unabhängigen a abhängt, sollte entgegengesetzt abgestuft sein, als es tatsächlich gefunden worden ist. Der andere von einem etwaigen $\frac{da}{dT}$ abhängende Anteil müsste dann so gross sein, dass die resultierende Abstufung von V_m gerade umgekehrt wird, d. h. er müsste

Demgegenüber haben die Verdünnungswärmen in den bei ihnen erreichten grossen Verdünnungen mindestens das Grenzgesetz der DEBYE-HÜCKELschen Theorie hinsichtlich des positiven Vorzeichens, der annähernden $\sqrt{m}$-Proportionalität und der Grössenordnung bei den ein-ein-, zwei-ein- und zwei-zwei-wertigen Salzen befriedigend bestätigt. Auch in bezug auf die Abstufung der V_m-Werte von Salzen mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion hat sich in grosser Verdünnung und zum Teil auch in höheren Konzentrationen mit einer Ausnahme ($CaSO_4$ und $MgSO_4$) bisher Übereinstimmung mit der Theorie in Form einer plausiblen, mit r antibaten Abstufung der V_m-Werte ergeben. Andrerseits sind aber, und zwar im Einklang mit obigen Diskrepanzen, zum Teil schon in wenig höheren Konzentrationen ($> 0{\cdot}01$ mol.) theoretisch nicht verständliche Überschneidungen der V_m-Kurven auch bei Salzen mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion aufgetreten.

Solange nicht auch die f_0- und f_a-Werte bis zu denselben Verdünnungen wie die V_m-Werte gemessen sind und nicht der Nachweis erbracht ist, dass die erwähnten Diskrepanzen zwischen f_0, f_a und V_m auch in diesen noch grösseren Verdünnungen bestehen bleiben, kann man noch nicht schliessen, dass die DEBYE-HÜCKELsche Theorie unterhalb $0{\cdot}01$ mol. unzulänglich ist. Vielleicht ist bei der Erklärung des andersartigen Verhaltens der f_0- und f_a-Werte in den bei ihnen erreichten, noch nicht so grossen Verdünnungen auch zu beachten, dass die V_m-Werte als integrale Effekte von Komplikationen, die

---

mindestens der Grösse der gefundenen individuellen Unterschiede von V_m entsprechen.

Die exaktere Durchrechnung unter Berücksichtigung eines $\frac{da}{dT}$ ist zwar bisher noch nicht erfolgt. Für den vorliegenden, mehr qualitativen Zweck erscheint es aber ausreichend, die entsprechende Formel der zweiten Näherung zugrunde zu legen (Nr. 12, S. 30). Diese ergibt ein additives, von $\frac{da}{dT}$ individuell abhängendes Zusatzglied, das im Gegensatz zu dem von a allein abhängenden Ausdruck mit m proportional ansteigt.

Will man also die gesamten individuellen Unterschiede auf den Einfluss des $\frac{da}{dT}$-Gliedes zurückführen, dann lässt sich die theoretisch zu erwartende m-Proportionalität derselben nicht mit der gefundenen annähernden $\sqrt{m}$-Proportionalität der individuellen Abstufungsdifferenzen in Einklang bringen, d. h. auch aus diesem Grunde dürfte sich an den im obigen Text gezogenen allgemeinen Schlussfolgerungen nichts Wesentliches ändern.

stärker als proportional $\sqrt{m}$ ansteigen, weniger beeinflusst sein können als die f_0- und f_a-Werte, die als differentiale Grössen davon stärker betroffen sein müssen. Da der zur Diskussion stehende Effekt anfangs annähernd proportional $\sqrt{m}$ ansteigt, wären die integralen Verdünnungswärmen zur Prüfung der Theorie in dieser Hinsicht besser geeignet als die Φ_m-Werte und die (z. B. durch elektromotorische Kräfte bzw. Gefrierpunktsmessungen bestimmbaren) entsprechenden f_a- und f_0-Werte bei gleicher Konzentration. Die allgemeinere Beurteilung der unterschiedlichen Verwendbarkeit hängt aber natürlich von der Art und Stärke der Veränderlichkeit der V_m-, f_a- und f_0-Werte mit den individuellen Einflüssen und andrerseits von der erreichten Messgenauigkeit dieser Grössen ab.

Eine strenge Erklärung für die erwähnten, oberhalb $^1/_{100}$ mol. verbleibenden Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung hinsichtlich der individuellen Abstufung ist wohl heute, wie ebenfalls schon erwähnt, noch nicht möglich, da weder die Annahme undissoziierter Anteile noch die formale Berücksichtigung einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten ausreichend erscheint. In einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit sieht K. Fajans[1]) eine Erklärung in der Richtung, dass überhaupt in allen Konzentrationen, wo individuelle Unterschiede auftreten, nicht mehr mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, aber auch nicht mit der der jeweiligen Lösung gerechnet werden darf.

Die Durchführung der vorliegenden Messungen wurde, abgesehen von den stets grosszügig zur Verfügung stehenden Institutsmitteln, in dankenswerter Weise unterstützt durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik und die Münchener Universitätsgesellschaft. Wir danken auch der Münchener Firma Clemens Riefler dafür, dass sie uns — wie schon früher — den Anschluss unserer Heizvorrichtung an ihre astronomischen Normaluhren bereitwilligst gestattete.

[1]) Eine vorläufige Mitteilung hierüber erschien in der Z. angew. Ch. **43**, 1046, 1930.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
Oktober 1930.

Auflösung der Kolloidteilchen bei Verdünnung der Sole.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und V. A. Kargin.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 30.)

Die früher gefundene Eigenschaft rein acidoider Sole, bei weitgehender Verdünnung in echte Lösung überzugehen, wurde an WO_3- und V_2O_5-Solen geprüft und an Hand elektrometrischer und spektrophotometrischer Messungen bestätigt. Infolge der Neubildung von H-Ionen durch Hydratation innerer Schichten der Kolloidteilchen verhalten sich diese Sole bei Verdünnung den Pufferlösungen analog: ihr p_H bleibt bei Verdünnung konstant, bis sämtliche Teilchen in echte Lösung übergeführt sind. Dann verschwindet gleichzeitig der TYNDALL-Kegel. Die nicht rein acidoiden Kolloidlösungen von As_2S_3 und Fe_2O_3 besitzen diese Eigenschaften nicht.

In einer früheren Arbeit aus unserem Laboratorium[1]) wurde gezeigt, dass bei Verdünnung der Kolloidlösungen von Kieselsäure deren Acidität abnimmt, aber nicht proportional der Verdünnung, sondern bedeutend langsamer. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt die Acidität bei weiterer Verdünnung konstant, und die Kolloidlösung verhält sich analog einer Pufferlösung. Diese Erscheinung wurde dadurch erklärt, dass mit der Verdünnung die Teilchen teilweise echt gelöst werden, was wahrscheinlich mit der Hydratation des Inneren der Teilchen verknüpft ist. In dieser Mitteilung beschreiben wir ähnliche Beobachtungen an anderen Kolloidlösungen. Wie früher vorausgesetzt, erwies sich diese Eigenschaft als allgemein für sämtliche untersuchte rein acidoide Kolloidlösungen. Arsentrisulfid und Eisenhydroxydsole, die zu dieser Gruppe nicht gehören, betragen sich bei der Verdünnung anders, was man wohl erwarten konnte.

Ausser den in der zitierten Arbeit benutzten elektrometrischen Methoden — Potential- und Leitfähigkeitsmessungen — wurden hier auch optische Methoden verwendet, die sich bei den Arbeiten mit farbigen Solen als nützlich erwiesen haben.

1. Wolframsäuresole.

Für acidoide Sole des As_2S_3-Typus (die also aus einem neutralen, durch Säure peptisierten Stoff bestehen) ist eine bestimmte Menge H-Ionen charakteristisch, die durch andere Kationen verdrängt

[1]) A. J. RABINOWITSCH und E. LASKIN, Z. physikal. Ch. **134**, 387. 1928.

werden können. Sie hängt von dem Gesamtgehalt des Sols an Säure ab (im Falle von As_2S_3 z. B. ist es H_2S), der durch Laugentitration bestimmt werden kann[1]). Auch manche rein acidoide Kolloidlösungen, deren Teilchen keinen neutralen Kern enthalten, wie Mastix- und Kieselsäuresole, ergeben bei konduktometrischer und potentiometrischer Laugentitration bestimmte Minima oder Wendepunkte. Dies ist ein Zeichen dafür, dass in solchen Systemen ein Teil der Säure sich in einem reaktionsfähigeren Zustande befindet.

WO_3-Sole unterscheiden sich von den letztgenannten und ergeben keinen bestimmten Wendepunkt bei der potentiometrischen Titration. Bei der konduktometrischen Titration geben sie eine schwach gebogene Kurve.

Verdünnen wir diesen WO_3-Sol mit Wasser, so wächst zwar dessen p_H, aber viel langsamer, als man es aus der konduktometrisch bestimmten Säuremenge erwarten könnte (siehe Tabelle 1, Fig. 1).

Tabelle 1. p_H-Messungen mit Chinhydronelektrode bei Verdünnung des WO_3-Sols.

Verdünnung	$t°$	Millivolt	p_H	$[H^+]$	Verdünnung	$t°$	Millivolt	p_H	$[H^+]$
1/1	20·0	236·4	3.80	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$	1/128	20·0	183·7	4·70	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$
1/2	20·0	224·7	4·02	$9{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$	1/256	20·0	183·3	4·71	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$
1/4	20·0	211·1	4·23	$5{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$	1/512	19·0	183·6	4·71	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$
1/8	20·0	200·4	4·41	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$	1/1024	19·0	(187·2)	(4·64)	$(2{\cdot}29) \cdot 10^{-5}$
1/16	20·0	192·6	4·55	$1{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$	1/2048	18·2	183·3	4·74	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$
1/32	20·0	187·5	4·64	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$	1/4096	17·0	180·1	4·82	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$
1/64	20·0	185·1	4·68	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$	1/8192	18·1	162·6	5·10	$7{\cdot}94 \cdot 10^{-6}$

Aus dieser Tabelle ist leicht zu ersehen, dass bei jeder zweifachen Verdünnung die H-Ionenkonzentration zwar abnimmt, aber langsamer als die Verdünnung wächst. Dies ist für nicht völlig dissoziierte Säuren typisch. Von einer gewissen Verdünnung an wird aber keine Abnahme der H-Ionenkonzentration bemerkt: das p_H bleibt konstant. Endlich beginnt wieder eine Abnahme des $[H^+]$, und zwar der Verdünnung proportional.

Eine einfache Berechnung zeigt, dass die geringe Säuremenge, die konduktometrisch bestimmt werden kann, zur Erklärung des beobachteten p_H-Ganges nicht ausreicht. Offenbar gibt es eine mäch-

[1]) Wo. Pauli und A. Semler, Koll. Z. **34**, 145. 1924. A. J. Rabinowitsch und W. Dorfmann, Z. physikal. Ch. **131**, 313. 1928.

tigere H-Ionenquelle, welche die Verminderung der H-Ionenkonzentration bei Verdünnung des Sols kompensiert.

Diese Erscheinung ist derjenigen analog, die früher an kolloider Kieselsäure beobachtet wurde[1]). Hier wie dort geht wahrscheinlich eine allmähliche Auflösung der Kolloidteilchen vor sich, welche die H-Ionenkonzentration bei 100- bis 500facher Verdünnung ungefähr konstant erhält.

Die Resultate der Tabelle 1 sind auf Fig. 1 graphisch dargestellt, wo als Abszissenwerte $\log_2 V$ (V-Verdünnung) aufgetragen sind. Anfangs steigen die p_H mit der Verdünnung; dann werden sie bei dem Werte 4·71 ungefähr konstant („Pufferteil" der Kurve), um dann wieder steil anzusteigen.

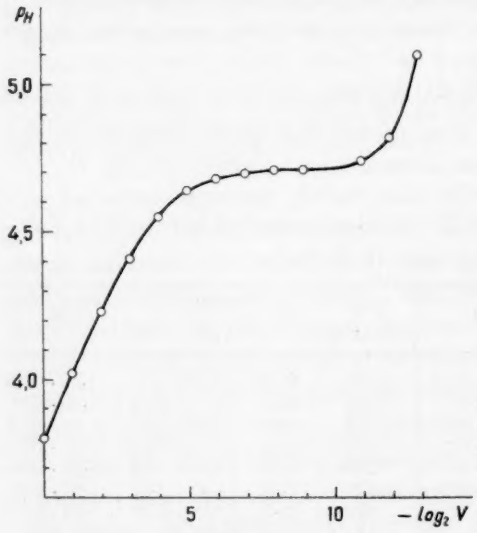

Fig. 1.

Der Pufferteil ist offenbar dadurch bedingt, dass bei höheren Verdünnungen die Acidität der Sole hauptsächlich durch den echt gelösten Anteil der Wolframsäure bestimmt wird. Die Kolloidteilchen erhalten nur die Konzentration der Säure in Lösung konstant und bilden auf diese Weise ein eigenartiges „Puffersystem".

Der p_H-Wert, bei welchem der rasche Anstieg der Kurve nach oben beginnt, gibt die Möglichkeit, die Grössenordnung der echten Löslichkeit der Wolframsäure zu schätzen. Aus unseren Versuchen (bei 17° bis 18°) ergab sich dieser p_H-Wert zu 4·8, was der echten Löslichkeit $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalent pro Liter entspricht, vollständige Dissoziation bei 5000facher Verdünnung vorausgesetzt.

Multipliziert man die Löslichkeit mit der Verdünnung, so erhält man den Gehalt des ursprünglichen unverdünnten Sols an Wolframsäure (H_2WO_4). In unserem Beispiel ergibt sich $1{\cdot}51 \cdot 10^{-5} \cdot 4096 = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Grammäquivalent/Liter. Analytisch wurde für

[1]) A. J. Rabinowitsch und E. Laskin, loc. cit.

dieses Sol 0·76% WO_3 gefunden[1]), was $6{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$ Grammäquivalent/Liter entspricht.

Diese Zahl bestätigt also aufs beste unsere Berechnung der Löslichkeit aus der Verdünnungskurve.

Je grösser die Verdünnung, desto langsamer stellt sich das Potential ein. Bei den höchsten Verdünnungen nimmt es erst nach einigen Stunden einen konstanten Wert an. Die Daten der Tabelle 1 wurden während 6 Tagen erhalten. Nach dem Wendepunkt, wo sämtliches WO_3 in echte Lösung übergegangen ist, wird die Potentialeinstellung wieder besser.

Die Auflösung des WO_3 und die Geschwindigkeit dieser Erscheinung wurden auch unmittelbar mit dem TYNDALL-Effekt kontrolliert: Gleich nach einer 4000fachen Verdünnung war ein deutlicher TYNDALL-Kegel zu sehen, dessen Intensität allmählich abfiel, aber noch nach 2 bis 3 Wochen genügend hoch war. Bei 5000facher Verdünnung konnte ein schwacher TYNDALL-Kegel noch nach 14 Tagen sicher festgestellt werden. Bei 10000facher Verdünnung ergab sich ein deutlicher Kegel, der jedoch nach 24 Stunden gänzlich verschwand. Hier werden augenscheinlich sämtliche Kolloidteilchen allmählich in echte Lösung übergeführt.

Die Teilchen der Wolframsäure werden relativ schnell aufgelöst, viel rascher als diejenigen der Kieselsäure. Wahrscheinlich bedingt diese grössere Lösungsgeschwindigkeit die Tatsache, dass auf der potentiometrischen Titrationskurve der WO_3-Sole kein ausgesprochener Wendepunkt zu beobachten ist: die mit dem OH' der Lauge in Verbindung getretenen äusseren, beweglicheren und reaktionsfähigeren H-Ionen werden sofort durch andere ersetzt, die durch Hydratation und Auflösung der inneren Schichten des WO_3-Teilchens entstehen.

Diese leichte Auflösbarkeit und Hydratierbarkeit des Inneren der WO_3-Teilchen äussert sich auch bei der Titration mit Salzlösungen. Die H-Ionenverdrängung geht nicht nur aus dem Sol, sondern auch aus dem Gel vor sich (siehe Tabelle 8 in der zitierten Abhandlung von V. KARGIN).

2. Vanadinpentoxydsole.

Als zweites Objekt zur Untersuchung des Auflösungsvorgangs der Kolloidteilchen wurde das Vanadinpentoxydsol gewählt. Da V_2O_5 als ziemlich starkes Oxydationsmittel wirkt, konnte weder die Pt-Wasser-

[1]) V. KARGIN, Koll. Z. 49, 281. 1929.

stoff-, noch die Chinhydronelektrode zur p_H-Messung verwendet werden. Deshalb wurde die Glaselektrode in der früher beschriebenen Anordnung[1]) benutzt. Entsprechend der grossen Stärke der Vanadinsäure wurde zur Bestimmung des Normalpotentials der Glaselektrode die HCl-Mischung 0·001 norm. $HCl + 0{\cdot}009$ norm. KCl angewendet. Das V_2O_5-Sol wurde nach BILTZ[2]) bereitet, in Kollodiumsäcken gegen destilliertes Wasser während 1 Woche dialysiert. Das dialysierte Sol enthielt 4·13 g pro Liter. Es wurde mit bidestilliertem Wasser von $\varkappa_{25} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm verdünnt.

Bei der Verdünnung änderte sich dessen p_H in folgender Weise (siehe Tabelle 2 und Fig. 3):

Tabelle 2. Verdünnungen des V_2O_5-Sols. p_H-Messungen mit der Glaselektrode gegen gesättigte Kalomelelektrode. $E_0 = 208{\cdot}4$ Millivolt. $t = 16{\cdot}6°$.

Verdünnung	Millivolt	p_H	Verdünnung	Millivolt	p_H
1/1	31·8	3·08	1/120	— 15·4	3·90
1/5	23·1	3·23	1/200	— 22·2	4·02
1/10	16·4	3·35	1/250	— 23·1	4·03
1/20	11·6	3·43	1/400	— 29·9	4·15
1/50	— 2·9	3·68	1/500	— 33·7	4·22
1/100	— 14·4	3·88	1/1000	— 42·4	4·37

Die Einstellung des Potentials erfolgte viel rascher als im Falle des WO_3-Sols.

Bei dem rot gefärbten V_2O_5-Sol lässt sich noch eine andere Methode anwenden, um die Menge des im Sol enthaltenen Pentoxyds festzustellen. Messen wir nämlich die Lichtabsorption im Sol, so können wir die V_2O_5-Konzentration bestimmen, indem wir die bekannte Formel benutzen: $E = Kcd$, wo $E = \log \frac{I_0}{I}$, I_0 Intensität des auffallenden, I des durchgelassenen Strahlenbündels, K Lichtabsorptionskonstante aus dem BEERschen Gesetz, c Konzentration des gefärbten Stoffes, d Dicke der absorbierenden Schicht ist. Ändern sich die optischen Eigenschaften der gelösten Substanz mit der Verdünnung nicht, so muss die $n$mal so dicke Schicht der $n$mal verdünnten Lösung denselben E-Wert ergeben wie vor der Verdünnung.

[1]) A. J. RABINOWITSCH und V. KARGIN, Z. physikal. Ch. **143**, 21. 1929.
[2]) W. BILTZ, Nachr. Götting. Ges. **1905**, 151.

Auf Fig. 2 sind die Absorptionsspektra verdünnter V_2O_5-Sole dargestellt. Die Dicke der absorbierenden Schicht wurde proportional der Verdünnung vergrössert. Stoffe, die sich bei der Verdünnung nicht ändern (wie viele Farbstoffe), würden in diesem Diagramm gleiche Spektra bei verschiedenen Verdünnungen ergeben. Im Falle des V_2O_5-Sols bemerken wir, dass es bei fortschreitender Verdünnung weniger Licht absorbiert, obgleich das Lichtbündel auf seinem Wege immer die gleiche Menge V_2O_5 begegnet.

Da nur das wasserfreie V_2O_5 rot gefärbt, dessen Hydrate aber farblos oder schwach gelb gefärbt sind, ist zu schliessen, dass bei der

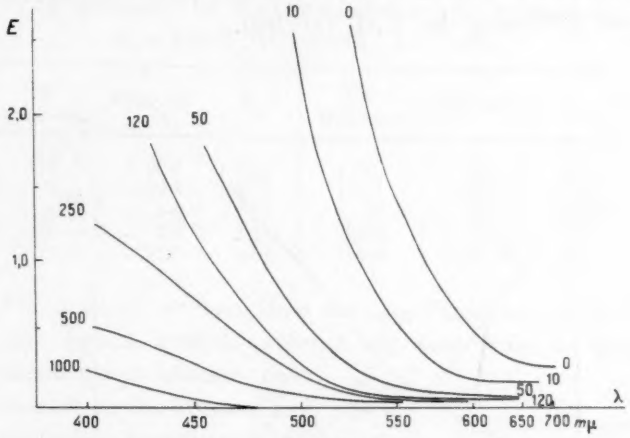

Fig. 2.

Verdünnung des Sols die Kolloidteilchen sich allmählich hydratieren und komplexe Vanadinsäuren ergeben. Bei der Lichtabsorption ist nur die nicht hydratierte innere Schicht der Teilchen tätig, die äusseren hydratierten Schichten sind für alle sichtbaren Strahlen durchsichtig. Auf diese Weise kann mittels des Spektrophotometers die Konzentration des nicht hydratierten Anteils des Sols bestimmt werden.

In Tabelle 3 sind diesbezügliche Resultate angeführt. Die Konzentrationen von V_2O_5 sind in Prozenten der V_2O_5-Konzentration im unverdünnten Sol angegeben.

Die in Tabelle 2 und 3 angeführten Daten sind auf Fig. 3 graphisch dargestellt. Die potentiometrische Kurve II ist anfangs (bei kleinen Verdünnungen) etwas gekrümmt und steigt dann linear an. Bei der zweifachen Verdünnung des Sols wächst das p_H im Mittel um $\Delta p_H = 0{\cdot}16$

Tabelle 3. Veränderungen der Konzentration des wasserfreien V_2O_5 bei Verdünnung der Sole, aus Absorptionsspektren geschätzt.

Verdünnung	Prozent V_2O_5 urspr.	Verdünnung	Prozent V_2O_5 urspr.
1/1	100	1/250	3·6
1/10	37	1/500	1·4
1/50	8·9	1/1000	0·6
1/120	4·5		

anstatt des theoretischen Wertes 0·30; dies zeigt, dass die H-Ionenmenge im Sol nicht konstant bleibt, sondern wächst infolge der Hydratation und Auflösung der V_2O_5-Teilchen.

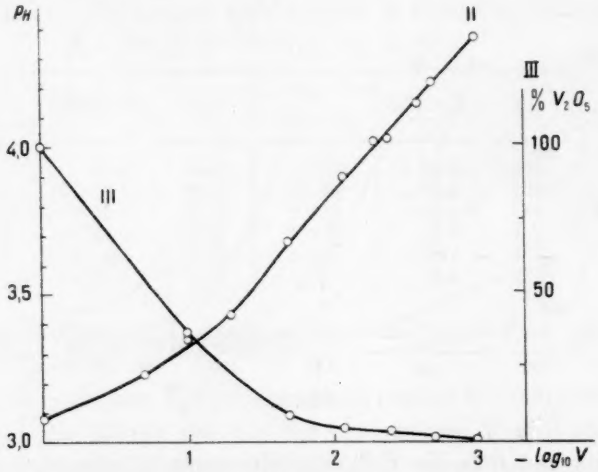

Fig. 3.

Wahrscheinlich wird eine Reihe farbloser komplexer Polyvanadinsäuren gebildet mit allmählich verminderndem Molekulargewicht und wachsendem Wassergehalt, bis endlich sämtliches V_2O_5 zu Metavanadinsäure hydratiert und echt aufgelöst wird.

Die allmähliche Hydratation des V_2O_5 kann auf der Kurve III der Fig. 3 verfolgt werden, welche die Abnahme des Gehalts an optisch absorbierendem wasserfreiem V_2O_5 bei Verdünnung des Sols zeigt. Die Absorptionskurve wird in demselben Gebiet gekrümmt wie die „p_H-Verdünnungs"kurve und nähert sich dann asymptotisch der Abszissenachse.

3. Arsentrisulfidsol.

Dieses Sol wurde durch Eingiessen von arseniger Säure in H_2S-Wasser, darauffolgende Sättigung mit H_2S und Ausblasen des Überschusses von H_2S durch einen Strom von gereinigtem Wasserstoff bereitet. Die Gesamtacidität wurde mittels konduktometrischer Laugentitration bestimmt und betrug $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalent pro Liter.

Die aktive H-Ionenkonzentration wurde mit einer Glaselektrode gemessen. Bei der Verdünnung änderte sich das p_H des Sols folgenderweise:

Tabelle 4. p_H-Werte verdünnter As_2S_3-Sole, mit Glaselektrode gegen gesättigte Kalomelelektrode gemessen. $E_0 = 208{\cdot}2$ Millivolt. $t = 17{\cdot}8°$.

Verdünnung	Millivolt	p_H	Verdünnung	Millivolt	p_H
1/1	+ 26·9	3·14	1/32	− 88·4	4·27
1/2	+ 17·3	3·31	1/64	− 50·9	4·49
1/4	+ 5·8	3·51	1/128	− 62·4	4·69
1/8	− 7·7	3·74	1/256	− 73·9	4·89
1/16	− 23·0	4·01	1/512	− 78·7	4·97

Aus Fig. 4 ist zu ersehen, dass die „p_H-Verdünnungs"kurve eine „S"-förmige Gestalt besitzt; anfangs ist ihre Neigung gegen die Abszissenachse etwas kleiner, dann folgt ein relativ steiler linearer Teil, wo bei zweifacher Verdünnung das p_H um 0·27 wächst. Bei noch höheren Verdünnungen wird die Neigung wieder etwas kleiner. Diese Form der Kurve kann in folgender Weise erklärt werden. Anfangs geht eine Dissoziation des an den As_2S_3-Teilchen adsorbierten H_2S vor sich, bis sie 100% erreicht. Dann beginnt der lineare Teil der Kurve, der fast keine Neubildung der H-Ionen anzeigt.

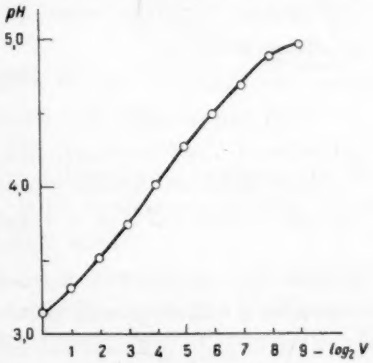

Fig. 4.

Der (gegen den theoretischen) etwas zu kleine Δp_H-Wert (0·27 gegen 0·30 bei zweifacher Verdünnung) und die grössere Neigung bei hohen Verdünnungen ist auf die Hydrolyse des As_2S_3 zurückzuführen:

$$As_2S_3 + 3H_2O = 3H_2S + As_2O_3.$$

Die spektrophotometrischen Daten, die an As_2S_3-Solen erhalten wurden, stimmen gut mit den elektrometrischen überein. Auf Fig. 5 zeigt die untere Kurve den Gang der E-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ, die obere dasselbe für ein 250mal verdünntes Sol. Beide liegen einander sehr nahe. Daraus ist zu schliessen, dass keine Hydratation und Auflösung der Teilchen stattfinden. Dass sie jedoch nicht ganz zusammenfallen ist wieder auf die Hydrolyse des As_2S_3 zurückzuführen.

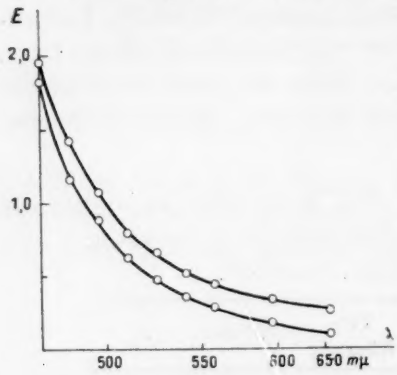

Fig. 5.

Aus der potentiometrischen Kurve lässt sich die Gesamtmenge Säure (H_2S) im Sol berechnen. Dazu soll die H-Ionenkonzentration, welche dem p_H-Wert am Anfang des linearen Teiles der Kurve entspricht, mit dem Verdünnungswert multipliziert werden. In unserem Beispiel (siehe Fig. 4) beginnt der lineare Anstieg der p_H ungefähr von $p_H = 3{\cdot}74$. Die entsprechende Verdünnung ist $2^3 = 8$. Daraus ergibt sich die Gesamtsäuremenge $= h_t = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$. Die konduktometrische Titration ergab $h_t = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$. Angesichts der geringen Genauigkeit der ersten Methode muss die Übereinstimmung als genügend bezeichnet werden.

4. Eisenhydroxydsol.

Das untersuchte Sol wurde bereitet und die p_H-Werte bei verschiedenen Verdünnungen mit Kalomelelektroden gemessen, wie dies in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben wurde. Die Resultate sind in Tabelle 5 und auf Fig. 6 angegeben.

Tabelle 5. p_{Cl}-Werte von Fe_2O_3-Sol, mit Kalomelelektrode gegen gesättigte Kalomelelektrode gemessen. $t = 21{\cdot}0°$.

Verdünnung	Millivolt	$p\,Cl$	Verdünnung	Millivolt	$p\,Cl$
1/1	169·3	2·27	1/16	221·6	3·18
1/2	180·2	2·46	1/32	240·2	3·49
1/4	191·4	2·65	1/64	257·7	3·79
1/8	205·2	2·89			

[1]) A. J. Rabinowitsch und V. Kargin, Z. physikal. Ch. **133**, 203. 1928.

Das Sol verhält sich bei der Verdünnung analog dem As_2S_3-Sol. Anfangs ist die Neigung der „pCl-Verdünnungs"kurve etwas grösser, da sich infolge der Dissoziation des ionogenen Anteils der Kolloidteilchen ($FeCl_3$ oder $FeOCl$) neue Cl-Ionen bilden. Weiter ist der Anstieg der pCl-Werte mit der Verdünnung linear.

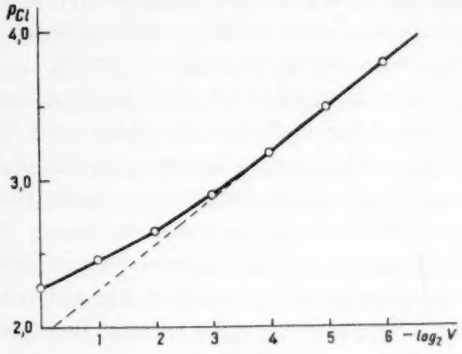

Fig. 6.

Auch spektrophotometrische Daten zeigen keine Hydratation und Auflösung der Fe_2O_3-Teilchen auf (siehe Fig. 7): die λ-E-Kurven des unverdünnten und des 250-mal verdünnten Sols fallen praktisch zusammen.

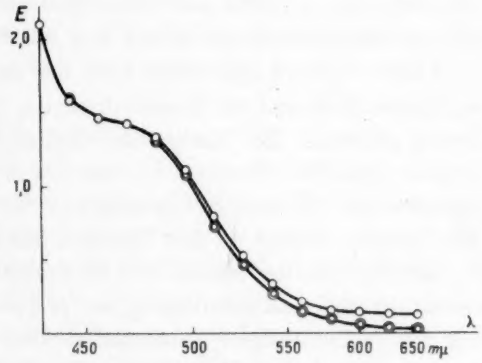

Fig. 7.

5. Diskussion der Resultate.

Die oben dargelegten Resultate zeigen, dass die WO_3- und V_2O_5-Sole (wie SiO_2-Sole in einer früheren Arbeit) in ihrem Verhalten bei der Verdünnung von den zwei anderen untersuchten Solen — von As_2S_3 und Fe_2O_3 — stark abweichen. Die allmähliche Veränderung ihrer Eigenschaften bei der Verdünnung geht beständig vor sich, bis alle Teilchen in echte Lösung übergegangen sind.

Im WO_3-Sol haben wir ein System, dass aus zwei koexistierenden Formen besteht: der kolloiden und der echt gelösten Wolframsäure. In konzentrierten Solen überwiegt der kolloide Anteil, und die Acidität des Sols wird fast ausschliesslich durch dessen Aktivität bestimmt. Bei fortschreitender Verdünnung beginnt der echt gelöste Anteil eine grössere Rolle zu spielen, und bei einer gewissen Verdünnung bestimmt dessen Gehalt fast ausschliesslich den p_H-Wert des Systems. Der Kolloidanteil dient nur dazu, um eine konstante Konzentration der echt gelösten Säure zu erhalten, die deren Löslichkeit entspricht.

Die Lage des Puffergebietes der p_H-Verdünnungskurve wird durch das Gleichgewicht der beiden Säureformen — der kolloiden und der echt gelösten — bestimmt. Bei weiterer Verdünnung werden sämtliche Kolloidteilchen gelöst, und das verdünnte Sol erhält alle Eigenschaften einer echten Lösung.

Viel komplizierter sind die Erscheinungen, die sich bei der Verdünnung der V_2O_5-Sole abspielen. Die Vanadinsäure bildet sehr leicht Polyvanadinsäuren. Indem sich die Zahl V-Atome im Molekül der Polyvanadinsäure vergrössert, geht der Übergang von der echten zur Kolloidlösung nach dem Schema: „Metavanadinsäure—Polyvanadinsäuren—V_2O_5-Sol" vor sich, wie es DUMANSKI[1]) betont hat. Bei der Verdünnung des Sols haben wir den entgegengesetzten Fall vor uns: den Übergang vom Sol durch Komplexsäuren zur echten Lösung. Hier haben wir ein System, das nicht mehr aus zwei Säuren besteht, wie bei WO_3, sondern aus vielen chemisch verschiedenen Säuren, und die p_H-Verdünnungskurve hat fast die Form einer Geraden.

Ganz anders verhalten sich bei der Verdünnung die Sole des Arsentrisulfids und des Ferrihydroxyds, die nicht zu den rein acidoiden Solen gehören. Die Menge der Gegenionen, die an die Lösung abgegeben werden können, ist beschränkt. Sie ist durch die Menge adsorbierter Elektrolyte bestimmt. So enthält z. B. Arsentrisulfid eine gewisse Menge an den Teilchen adsorbierten Schwefelwasserstoff. In der Sprache der klassischen Dissoziationstheorie geht bei der Verdünnung eine Abdissoziierung der H-Ionen vor sich, die offenbar nur bis zur vollständigen Dissoziation des gesamten adsorbierten H_2S fortschreiten kann. Bei weiterer Verdünnung des Sols kann es keine weiteren Veränderungen erleiden, ausgenommen die beginnende Hydrolyse des As_2S_3. Ganz analog verhält sich das Fe_2O_3-Sol.

Über den Mechanismus des Überganges einer Kolloidlösung in eine echte Lösung lässt sich zur Zeit nur wenig aussagen. Von vornherein scheint das oben gegebene Bild, nach dem die allmähliche Hydratation und Auflösung der Kolloidteilchen von der Oberfläche beginnen, das wahrscheinlichere zu sein. Es könnte auch möglich sein, dass die Teilchen sich bei der Verdünnung mit dem Dispersionsmittel in kleinere Teilchen aufspalten, was ihre Auflösung erleichtern sollte.

Alle unsere Bemühungen eine Methode zu finden, diese Vermutung zu beweisen oder zu widerlegen, haben bis jetzt zu keinem

[1]) A. DUMANSKI, Koll. Z. **33**, 147. 1923.

Resultat geführt. Die Teilchenauszählung im Ultramikroskop ist in diesem Falle unanwendbar, da sie nur bei einer in relativ engen Grenzen schwankenden Zahl der Teilchen im Gesichtsfelde sicher auszuführen ist. Auch alle Versuche, durch Mikrophotographie die im Gesichtsfelde des Ultramikroskops schwingenden Teilchen zu fixieren und sie objektiv auszuzählen, führten zu keinem Erfolg. Wegen der BROWNschen Bewegung der Teilchen ist eine sehr kurze Belichtung mit nachfolgender photographischer Verstärkung notwendig, die aber selbst auf hochempfindlichem Aufnahmematerial keine guten Resultate lieferte.

Vielleicht werden die in unserem Laboratorium begonnenen kinetischen Messungen einigen Aufschluss über den Mechanismus der oben beschriebenen Erscheinungen geben können.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die schon früher an SiO_2-Solen gefundene Erscheinung der Auflösung von Kolloidteilchen bei Verdünnung an WO_3- und V_2O_5-Solen näher untersucht.

2. p_H-Messungen an WO_3-Solen zeigten, dass in einem grossen Verdünnungsgebiet dieses Sol sich ähnlich einer Pufferlösung verhält; die Verminderung der H-Ionenkonzentration durch Verdünnung wird durch Neubildung der H-Ionen kompensiert, die durch Hydratation und Auflösung innerer Schichten der Kolloidteilchen entstehen.

3. Bei einer etwa 5000fachen Verdünnung des ursprünglichen WO_3-Sols sind sämtliche Kolloidteilchen in echte Lösung übergegangen, was einerseits durch den Anstieg der p_H-Werte bei weiterer Verdünnung, andererseits durch Verschwinden des TYNDALL-Kegels angezeigt wurde.

4. Bei Verdünnung des V_2O_5-Sols erlaubten potentiometrische und spektrophotometrische Messungen ebenfalls auf eine weitgehende Hydratation und allmähliche Auflösung des Inneren der Kolloidteilchen zu schliessen.

5. Bei Verdünnung der As_2S_3- und Fe_2O_3-Sole wurden die genannten Erscheinungen nicht beobachtet, da offenbar nur rein acidoide Sole durch einfache Verdünnung in echte Lösungen übergeführt werden können.

6. Es wurden einige Versuche erwähnt, die zur Klärung des Mechanismus der Auflösung von Kolloidteilchen führen sollten.

Moskau. Karpow-Institut für Chemie, Kolloidchemisches Laboratorium.

Zur Kenntnis binärer Gemische.

Von

L. Piatti.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 30.)

Nachstehend werden die Werte für die Änderung der Viscosität der binären Gemische *m*-Kresol—Äthylalkohol bzw. Benzol und Anisol—Äthylalkohol bzw. Benzol mit der Temperatur gebracht. Ein Vergleich der bei diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen anderer Arbeiten wird im Hinblick auf die Bildung von Molekülverbindungen vorgenommen. Es werden dazu die gleichfalls bestimmten Siedekurven dieser Gemische herangezogen.

I. Einleitung.

Die Vorgänge beim Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel sind schon vor langer Zeit Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). Diese vielfach in der Literatur behandelten Fragen führten unter anderem zu der Aufstellung der „Koordinationslehre“[2]), die die Feldtheorie an Stelle der Annahme gerichteter Valenzkräfte setzte. In zahlreichen Arbeiten wurde der Begriff der Molekülverbindungen entwickelt und abgegrenzt[3]). Ebenso wurde dort über die anzuwendenden Untersuchungsmethoden berichtet.

Sehr eingehend beschäftigte man sich mit Systemen, die als eine Komponente ein Phenol enthalten. Die in solchen Gemischen sich bildenden Molekülverbindungen müssen deswegen gut nachweisbar sein, weil Phenole als Hydroxylgruppen enthaltende Körper ein starkes Restkraftfeld besitzen. Sie neigen daher, wie alle Verbindungen mit Hydroxylgruppen, zur Assoziation. Dass jedoch Bildung von Molekülverbindungen und Assoziation auf die gleichen Kräfte zurückzuführen sind, ist bekannt[4]).

Molekülverbindungen der Phenole mit organischen Lösungsmitteln wurden von G. Weissenberger und Mitarbeitern[5]) studiert,

---

[1]) Eingehende Literaturangaben siehe C. v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, S. 10. Leipzig 1923. [2]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905. [3]) Eingehende Literaturangaben siehe R. Kremann. Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Stuttgart 1917. Die Restfeldtheorie der Valenz. Stuttgart 1924. [4]) A. Abegg, Z. anorg. Ch. **39**, 330. 1904. [5]) G. Weissenberger und Mitarbeiter, Monatsh. Ch. **45**, 187, 281, 413, 425, 437, 449. 1924. **46**, 471. 1925.

wobei zur Beurteilung die Abweichung der experimentell bestimmten Dampfdrucke von den errechneten Werten herangezogen wurde. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits von E. BERL und W. SCHWEBEL[1]) mit Kresol und verschiedenen organischen Lösungsmitteln angestellt. C. und W. v. RECHENBERG[2]) bestritten die Richtigkeit der aus den Dampfdruckmessungen gezogenen Schlüsse und vertraten die Ansicht, dass sich die Bildung von Molekülverbindungen durch das Auftreten charakteristischer Punkte in der Viscositätskurve zeigen müsse. E. BERL und W. SCHWEBEL[3]) waren im Gegensatz dazu der Meinung, dass die Viscositätsmessung keinen sicheren Schluss auf die Nichtexistenz von Komplexverbindungen gestatte.

E. BERL und W. SCHWEBEL[4]), sowie G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und K. SCHULER[5]) beschäftigten sich auch mit Dampfdruckmessungen binärer Gemische, die Anisol als eine Komponente enthielten. Von den letztgenannten Autoren wurde überdies je eine Viscositätsisotherme dieser Mischungen bestimmt. Die Untersuchungen an Anisol sind deswegen von Interesse, weil dieser Körper das gleiche Molekulargewicht wie die drei Kresole besitzt und das Verhalten der Kresole gegenüber organischen Lösungsmitteln besonders eingehend studiert wurde. Man fand, dass die experimentell bestimmten Dampfdruckwerte von Gemischen aus Anisol und organischen Lösungsmitteln über den errechneten Zahlen liegen. Dies gilt beispielsweise für Mischungen mit Äthylalkohol bzw. Benzol. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei den Systemen Kresol und Benzol beobachtet. Als Erklärung hierfür wurde in Übereinstimmung mit den Ansichten F. DOLEZALEKS[6]) Aufspaltung assoziierter Moleküle angegeben. Die Dampfdruckmessungen an den binären Gemischen von Äthylalkohol und je einem der drei isomeren Kresole, sowie die Bestimmung von deren Mischungswärmen zeigten die Bildung von Molekülverbindungen an. E. BERL und L. RANIS[7]) stellten diese Ergebnisse in Form einer tabellarischen Übersicht zusammen.

---

[1]) E. BERL und W. SCHWEBEL, Z. angew. Ch. **35**, 189. 1922. [2]) C. und W. v. RECHENBERG, Z. angew. Ch. **35**, 397. 1922. [3]) E. BERL und W. SCHWEBEL, Z. angew. Ch. **35**, 398. 1922. [4]) E. BERL und W. SCHWEBEL, Z. angew. Ch. **35**, 189. 1922. [5]) G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und K. SCHULER, Monatsh. Ch. **45**, 435. 1924. [6]) F. DOLEZALEK, Z. physikal. Ch. **64**, 727. 1908. Literaturangaben siehe auch F. DOLEZALEK und A. SCHULZE, Z. physikal. Ch. **83**, 45. 1913. [8]) E. BERL und L. RANIS, Z. angew. Ch. **43**, 600. 1930.

II. Die Zähigkeit von Systemen mit Kresol.

Es war daher von Interesse für diese Systeme nicht nur eine Viscositätsisotherme zu bestimmen, sondern auch die Veränderung dieser Kurven mit der Temperatur zu verfolgen. Von einer Reihe von Forschern[1]) wurde festgestellt, dass Kurven der inneren Reibung, die mehr oder weniger stark von der geraden Linie der Mischungsregel abweichen, bei Temperaturerhöhung immer mehr abflachen, bis schliesslich die berechneten und die experimentell bestimmten Werte zusammenfallen. Die Ursache dieser Erscheinung ist die mit der Erwärmung fortschreitende Dissoziation von Komplexen, die schliesslich völlig in ihre Komponenten aufgespalten werden. Die Temperatur bei der dies der Fall ist, hängt von der Art und der Stärke vorhandener Verbindungen ab. Diese Arbeitsweise ist demnach ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung solcher Verbindungen.

An dem System Kresol—Tetrahydronaphthalin wurden bereits derartige Messungen vorgenommen[2]). Es wurde dabei festgestellt, dass der Zusatz von Tetrahydronaphthalin die assoziierten Kresolmoleküle stark dissoziiert. Bei einer Temperatur von etwa 50° C entsprechen die gefundenen Werte den nach der Mischungsregel berechneten. In dieser Arbeit wurde die Änderung der Viscosität technischen Kresols, eines Gemisches der drei Isomeren, mit der Temperatur angegeben. Es mussten also vorerst diese Werte für die reinen Isomeren bestimmt werden. Über ein verhältnismässig kurzes Temperaturbereich lagen bereits Angaben verschiedener Autoren[3]) vor, doch waren die zusammenhängenden Kurven noch nicht ermittelt worden.

Die Messungen wurden mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Viscosimeter nach Vogel-Ossag[4]) unter Einhaltung der bekannten Bedingungen vorgenommen. Die erhaltenen Werte sind in absolutem Mass (Zentipoise) ausgedrückt. Die zur Berechnung erforderlichen spez. Gewichte wurden in einem Pyknometer nach Boot bestimmt.

---

[1]) Siehe z. B. K. Beck, W. Treitschke und K. Ebbinghaus, Z. physikal. Ch. 58, 436. 1907. [2]) L. Piatti, Z. angew. Ch. 42, 1035. 1929. [3]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I, 131 (Berlin 1923), Erg.-Bd. I, 79 (Berlin 1927). [4]) S. Erk, Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten und Untersuchungen von Viscosimetern. Berlin 1927.

Tabelle 1. Zähigkeit von Kresol in Zentipoise.

$t°$	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol
5	—	68·3	—
10	—	43·9	—
15	—	29·5	—
20	—	20·8	—
25	—	14·7	—
30	—	10·0	—
31	5·94	—	—
35	5·15	7·63	—
40	4·49	6·18	7·00
45	3·84	5·10	5·75
50	3·24	4·38	4·95
55	2·82	2·71	4·29
60	2·22	3·37	3·76
65	—	2·97	3·33

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, verlaufen die Viscositätskurven der drei Kresolisomeren so, wie dies entsprechend ihren Assoziationsfaktoren zu erwarten war. Die Abstände der drei Kurven stehen annähernd im Verhältnis der von J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill[1]) angegebenen Zahlen.

Da *o*- und *p*-Kresol Schmelzpunkte besitzen, die über der normalen Temperatur liegen (30 bzw. 37° C), wurde für die weiteren Untersuchungen das bei Zimmertemperatur flüssige *m*-Kresol ($Fp = 4°$ C) herangezogen. Es wurden vorerst Mischungen aus absolutem Äthylalkohol und *m*-Kresol hergestellt und für jede Mischung die Viscositätskurve ermittelt.

Tabelle 2. Zähigkeit von Äthylalkohol—*m*-Kresolgemischen (Zahlen in Zentipoise).

$t°$	Molprozent Alkohol										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	95·0[2])	59·4	36·6	20·7	12·5	8·73	6·22	4·94	3·51	2·51	1·92
10	43·9	17·1	12·5	9·45	7·50	5·98	4·52	3·32	2·60	1·91	1·57
20	20·8	12·5	9·18	6·87	5·27	4·22	3·35	2·66	2·11	1·70	1·28
30	10·0	6·99	5·57	4·58	3·76	3·14	2·59	2·11	1·70	1·42	1·08
40	6·18	4·93	4·07	3·38	2·87	2·45	2·12	1·77	1·46	1·20	0·925
50	4·38	3·52	2·99	2·56	2·22	1·94	1·70	1·48	1·24	1·01	0·800
60	3·37	2·81	2·40	2·06	1·80	1·61	1·43	1·28	1·12	0·991	0·725

[1]) J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill, J. chem. Soc. London **91**, 441. 1907.

[2]) Extrapoliert.

Wie aus vorstehender Tabelle zu entnehmen ist, weist keine dieser Kurven einen charakteristischen Punkt auf. Ihr Verlauf gestattet nicht, Schlüsse auf Vorgänge innerhalb der Lösung zu ziehen. Besser gelingt dies jedoch dann, wenn man unter ihrer Zuhilfenahme die Viscositätsisothermen für einige Temperaturen zeichnet. In der nebenstehenden Fig. 1 sind die Kurven der inneren Reibung für die Temperaturen 0°, 20° und 60° C, sowie die dazugehörigen Geraden eingetragen, die der Anwendung der Mischungsregel entsprechen. Aus ihnen geht hervor, dass die bei einer Temperatur von 0° C stark assoziierten Kresolmoleküle durch den Zusatz von Alkohol erheblich dissoziiert werden. Bei Temperaturerhöhung macht sich diese Einwirkung noch stärker bemerkbar.

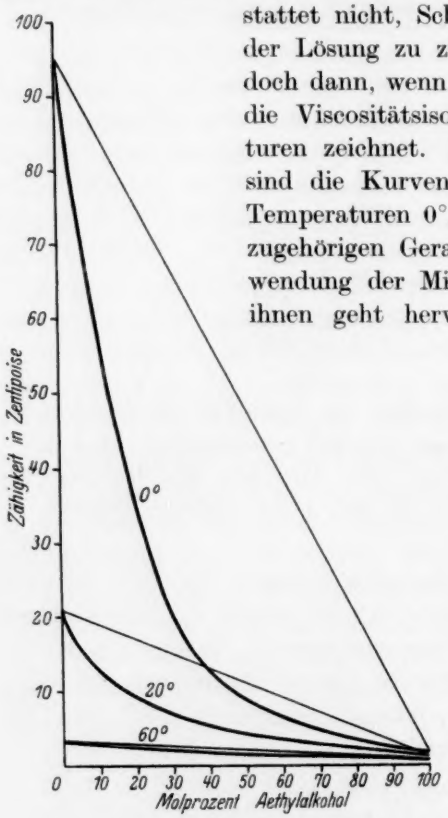

Fig. 1. Zähigkeit von Äthylalkohol—*m*-Kresolgemischen.

Vor einer Besprechung dieser Ergebnisse sollen erst die Angaben über die unter den gleichen Bedingungen an dem System *m*-Kresol—Benzol vorgenommenen Messungen der inneren Reibung gebracht werden.

In Fig. 2 sind, ebenso wie dies für das System *m*-Kresol—Äthylalkohol geschah, die Viscositätsisothermen für die Temperaturen 0°, 20° und 60° C gezeichnet. Man ersieht daraus, dass die Verhältnisse bei Benzol grundsätzlich ähnlich denjenigen bei Alkohol sind. Ein Unterschied liegt jedoch darin, dass die Abweichung der experimentell bestimmten Kurven von der geraden Linie der Mischungsregel bei den Gemischen mit Benzol erheblich grösser ist. Dies wird auch dadurch besonders bemerkbar, dass bei einer Temperatur von 60° C der Unterschied zwischen Mischungsregel und den gefundenen Werten bedeutender ist als bei dem System *m*-Kresol—Alkohol. In diesem Zusammenhange sei auch auf die Untersuchung des Systems Kresol—

Tabelle 3. Zähigkeit von Benzol—*m*-Kresolgemischen [Zahlen in Zentipoise).

$t°$	Molprozent Benzol										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	95·0[1]	43·2	20·8	11·9	7·01	4·44	3·18	2·18	1·64	1·25	1·16
10	43·9	16·2	9·93	6·75	4·59	3·19	2·24	1·69	1·40	1·18	1·05
20	20·8	8·33	5·63	4·12	3·14	2·44	1·89	1·42	1·30	1·00	0·958
30	10·0	6·41	4·62	3·38	2·50	1·94	1·53	1·22	1·06	0·952	0·883
40	6·18	4·10	3·10	2·46	2·00	1·62	1·32	1·11	0·962	0·851	0·820
50	4·38	3·26	2·60	2·11	1·75	1·47	1·25	1·05	0·901	0·812	0·768
60	3·37	2·60	2·12	1·72	1·46	1·23	1·18	1·01	0·899	0·783	0·725

Tetrahydronaphthalin[2]) verwiesen, bei der festgestellt wurde, dass schon bei etwa 50° C das Kresol unter dem Einfluss des Tetrahydronaphthalins völlig dissoziiert ist. Die Einwirkung dieser Flüssigkeit ist demnach stärker als die des Benzols.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die mit Hilfe von Dampfdruckmessungen erhaltenen Ergebnisse[3]) aus der inneren Reibung nicht ohne weiteres zu entnehmen sind. Auch bei tiefen Temperaturen ist nichts von Maxima an bestimmten Punkten zu merken, die auf die Bildung von Komplexen hinweisen sollen. Es treten jedoch auch keine Minima auf, obwohl die Abweichungen von der Mischungsregel beträchtlich sind.

Es trifft allerdings die Regel von O. Faust[4]) zu, nach welcher Viscosität und Dampf-

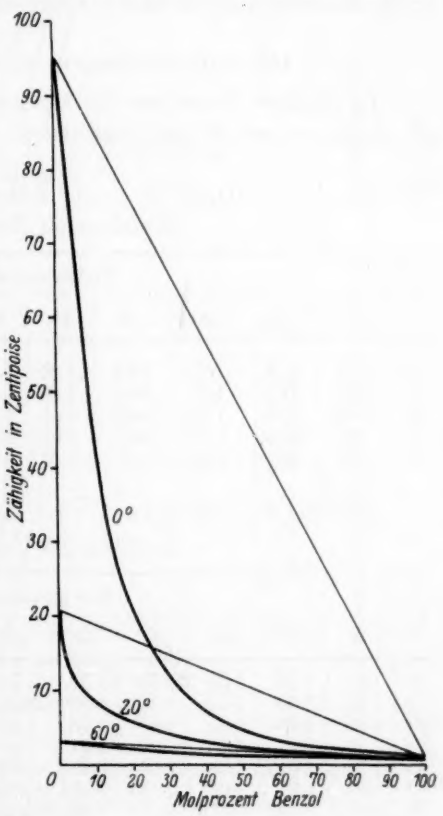

Fig. 2.
Zähigkeit von Benzol—*m*-Kresolgemischen.

[1]) Extrapoliert. [2]) L. Piatti, loc. cit. [3]) E. Berl und W. Schwebel, G. Weissenberger und Mitarbeiter, loc. cit. [4]) O. Faust, Z. physikal. Ch. **79**, 97. 1912.

druck antibat verlaufen. Die Abweichung der Werte der inneren Reibung von denen der Mischungsregel sind jedoch lange nicht so gross, wie dies bei den Dampfdruckkurven der beiden Systeme der Fall ist. Keinesfalls könnte aus dem Verlauf der oben beschriebenen Viscositätskurven der Schluss gezogen werden, dass die Partialdruckkurve der leichter flüchtigen Komponente bei dem System *m*-Kresol—Äthylalkohol negativ, beim System *m*-Kresol—Benzol dagegen positiv verläuft. Gleichzeitig eintretende Dissoziation und Bildung von Molekülverbindungen können zu Überlagerungen führen, die sich bei den einzelnen Untersuchungsmethoden verschieden auswirken.

Erwähnenswert ist ferner, dass die aufgefundenen Kurven für die untersuchten beiden Systeme in keine der drei von A. E. DUNSTAN[4]) angegebenen Gruppen einzureihen sind.

III. Untersuchungen an Systemen mit Anisol.

In gleicher Weise wie die Mischungen mit *m*-Kresol wurden auch die Systeme mit Anisol untersucht.

Tabelle 4. Zähigkeit von Äthylalkohol—Anisolgemischen (Zahlen in Zentipoise).

$t°$	Molprozent Alkohol										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	1·78	1·74	1·70	1·67	1·66	1·65	1·69	1·74	1·79	1·86	1·92
10	1·51	1·47	1·45	1·43	1·41	1·40	1·41	1·43	1·46	1·50	1·57
20	1·32	1·28	1·25	1·23	1·21	1·20	1·21	1·22	1·24	1·26	1·28
30	1·21	1·17	1·13	1·11	1·09	1·07	1·075	1·076	1·078	1·079	1·08
40	1·12	1·08	1·05	1·03	1·01	0·971	0·970	0·962	0·959	0·935	0·925

Tabelle 5. Zähigkeit von Benzol—Anisolgemischen (Zahlen in Zentipoise).

$t°$	Molprozent Benzol										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	1·78	1·70	1·64	1·57	1·51	1·44	1·38	1·32	1·265	1·21	1·16
10	1·51	1·45	1·40	1·35	1·30	1·25	1·21	1·17	1·13	1·09	1·05
20	1·32	1·28	1·24	1·20	1·16	1.12	1·085	1·05	1·02	0·984	0·958
30	1·21	1·17	1·13	1·10	1·07	1·03	1·00	0·968	0·940	0·911	0·883
40	1·12	1·09	1·06	1·02	0·993	0·961	0·930	0·904	0·875	0·846	0·820
50	1·04	1·01	0·982	0·955	0·928	0·900	0·871	0·846	0·820	0·791	0·768
60	0·967	0·943	0·919	0·895	0·868	0·845	0·820	0·795	0·770	0·747	0·725

[4]) A. E. DUNSTAN, Z. physikal. Ch. **56**, 370. 1906.

Beide Systeme mit Anisol sind bemerkenswert. Bei Äthylalkohol sind bei allen Versuchstemperaturen Minima vorhanden, die sich, wie zu erwarten, mit zunehmender Erwärmung abflachen (Fig. 3). Die

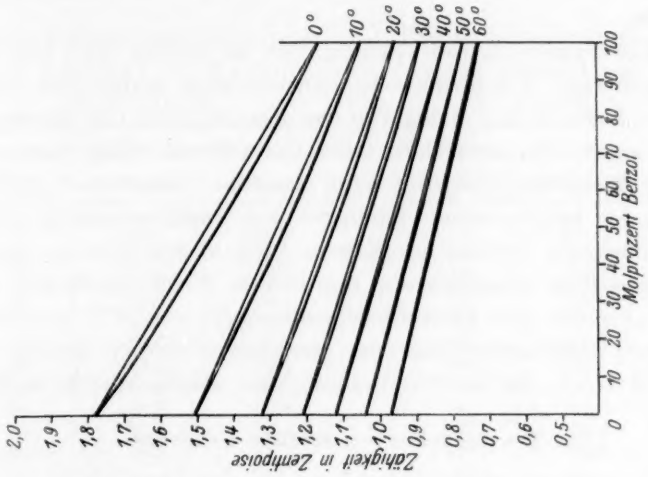

Fig. 4.
Zähigkeit von Benzol—Anisolgemischen.

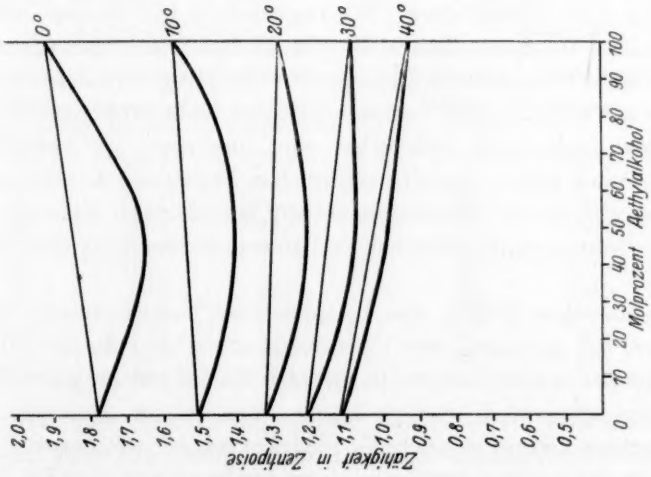

Fig. 3.
Zähigkeit von Äthylalkohol—Anisolgemischen.

Viscositätsisothermen der beiden reinen Komponenten schneiden sich bei etwa 16° C, da Äthylalkohol als stärker assoziierte Flüssigkeit eine steilere Kurve besitzt als Anisol. Bei dieser Temperatur weisen daher die beiden Flüssigkeiten die gleiche innere Reibung auf, während

bei Abkühlung Äthanol zähflüssiger wird als Anisol; bei Erwärmung ist das Verhältnis umgekehrt. Dieses Gemisch lässt sich in die dritte Gruppe der von A. E. DUNSTAN gegebenen Einteilung einreihen. Der Verlauf der Viscositätskurven stimmt mit dem der Partialdruckkurven gut überein.

Bei dem System Anisol—Benzol tritt der seltene Fall ein, dass auch bei niedriger Temperatur die experimentell bestimmten Werte der inneren Reibung nur wenig von der geraden Linie der Mischungsregel abweichen. Bei etwa 50° C fallen diese Werte völlig zusammen; wenn auch dabei berücksichtigt wird, dass der Unterschied der Zähflüssigkeit der beiden reinen Komponenten verhältnismässig gering ist, weist doch der Verlauf der Kurven (Fig. 4) auf eine nur geringfügige gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekülgattungen hin. Während also aus den Dampfdruckisothermen von 0° C und 20° C auf Spaltung assoziierter Moleküle geschlossen werden könnte, bestätigen die Werte der inneren Reibung eine solche Ansicht nicht.

IV. Die Siedekurven solcher Gemische.

Verhältnismässig wenig Beachtung bei der Beurteilung binärer Gemische vom Standpunkte der Lösungstheorien fand bisher die Bestimmung ihrer Siedekurven. Die Begründung hierfür liegt hauptsächlich in der Tatsache, dass z. B. sowohl Molekülverbindungen als auch assoziierte Komplexe bei Temperaturerhöhung zerfallen, so dass bei der höchst erreichbaren Temperatur, dem Siedepunkt, solche Beeinflussungen nicht mehr erkennbar sind, die man bei Abkühlung leicht nachweisen kann. Aus den zahlreichen Fällen des Azeotropismus[1]) sind uns jedoch die mannigfachen Beziehungen bekannt, die auch bei Siedetemperatur zwischen den Bestandteilen eines Gemisches bestehen.

Da in manchen Fällen, wie beispielsweise beim Gemisch Äthanol—Wasser, die Aussagen der Viscositätskurven und die der Siedekurven einander widersprechen, in anderen Fällen jedoch gute Übereinstimmung beobachtet werden konnte, war es von Interesse, für die untersuchten Gemische auch die Siedekurven zu bestimmen.

Diese Bestimmungen wurden in einem Siedeapparat nach TH. PAUL und K. SCHANTZ[2]) unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmass-

[1]) M. LECAT, La Tension de Vapeur des Mélanges de Liquide; I. Teil: Azéotropisme; Brüssel 1918. [2]) TH. PAUL und K. SCHANTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2285. 1914.

regeln vorgenommen. Die dabei erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen 8 bis 11 wiedergegeben, in denen die berechneten und die experimentell bestimmten Siedetemperaturen einander gegenübergestellt sind.

Tabelle 6. Siedetemperaturen von Äthanol—*m*-Kresolgemischen.

Molprozent Äthanol	Siedetemperatur in °C	
	berechnet	gefunden
0	201·5	201·5
10	189·4	176·5
20	177·0	152·4
30	164·5	130·5
40	152·2	115·8
50	139·8	105·4
60	127·5	97·2
70	115·2	90·9
80	103·0	85·8
90	91·6	81·1
100	78·3	78·3

Tabelle 7. Siedetemperaturen von Benzol—*m*-Kresolgemischen.

Molprozent Benzol	Siedetemperatur in °C	
	berechnet	gefunden
0	201·5	201·5
10	189·9	160·0
20	177·5	134·0
30	165·4	116·6
40	153·3	105·5
50	141·4	98·0
60	129·1	92·2
70	116·9	87·7
80	104·7	84·2
90	92·4	81·8
100	80·1	80·1

Tabelle 8. Siedetemperaturen von Äthanol—Anisolgemischen.

Molprozent Äthanol	Siedetemperatur in °C	
	berechnet	gefunden
0	153·9	153·9
10	146·6	130·2
20	139·1	106·4
30	131·2	92·9
40	123·7	87·2
50	116·1	85·6
60	108·5	83·9
70	101·0	82·2
80	93·4	80·9
90	86·0	79·3
100	78·3	78·3

Tabelle 9. Siedetemperaturen von Benzol—Anisolgemischen.

Molprozent Benzol	Siedetemperatur in °C	
	berechnet	gefunden
0	153·9	153·9
10	146·7	141·4
20	139·4	129·3
30	132·0	118·4
40	124·5	110·1
50	117·1	103·6
60	110·0	98·0
70	102·5	93·0
80	95·2	88·2
90	87·9	84·0
100	80·1	80·1

Wie eine Betrachtung dieser Zahlen lehrt, verlaufen die Siedekurven aller vier untersuchten Gemische unter der Geraden, die der Anwendung der Mischungsregel entspricht. Das Mass dieser Abweichung ist aber bei den einzelnen Gemischen verschieden. So ist der Unterschied der errechneten Werte gegenüber den ermittelten bei dem System *m*-Kresol—Benzol grösser als bei dem Gemisch *m*-Kresol—Äthylalkohol. Die Siedekurve des letztgenannten Gemisches liegt

also verhältnismässig höher als diejenige von *m*-Kresol—Benzol. Mit anderen Worten heisst dies, dass die Aussagen der Dampfdruckkurven bei einer Temperatur von 20° C mit dem Verhalten der untersuchten Gemische bei Siedetemperatur qualitativ übereinstimmen. Eine quantitative Auswertung dieser Zahlen ist deswegen schwierig, weil für die Dampfdruckmessungen eine theoretisch begründete Bezugstemperatur fehlt.

Das Gemisch Anisol—Äthylalkohol nimmt auch hier wieder eine Sonderstellung ein, da die Abweichung seiner Siedekurve von den errechneten Werten grösser ist als bei den anderen untersuchten Gemischen. Auch die Form dieser Kurve entspricht nicht derjenigen der anderen drei.

Bei Anisol—Benzol besteht wieder gute Übereinstimmung in Viscositäts- und Siedekurve. Ebenso wie die Werte der inneren Reibung der geraden Linie der Mischungsregel sehr nahe liegen, sind auch die Siedetemperaturen von den errechneten Werten verhältnismässig wenig verschieden.

Wir können also auch aus den Siedekurven binärer Gemische eine mehr oder weniger starke gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekülgattungen beobachten, ohne dass allerdings quantitative Schlüsse daraus gezogen werden können, wie dies beispielsweise bei den Messungen des Dampfdruckes der Fall ist. Inwieweit diese Möglichkeit auch bei den Siedekurven besteht, soll in einer späteren Arbeit gezeigt werden.

Zusammenfassung.

Unter Berücksichtigung bisheriger zum Nachweis der Bildung von Molekülverbindungen geführter Untersuchungen wurde die Zähigkeit der Systeme *m*-Kresol—Äthylalkohol bzw. Benzol und Anisol—Äthylalkohol bzw. Benzol bestimmt. Es wurde gezeigt, dass im Gegensatz zu den vorhandenen Messungen an diesen Systemen lediglich der Änderung der inneren Reibung mit der Temperatur Bedeutung zukommt.

Es wurde überdies ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denjenigen der Siedepunktbestimmung durchgeführt.

Die mechanische Doppelbrechung der Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt. II[1]).

Von

D. Vorländer und Ulrich Kirchner.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 30.)

Im Gegensatz zu der elektrischen Doppelbrechung sei die durch Zug oder Druck erzeugte oder geänderte Doppelbrechung der Flüssigkeiten kurz als mechanische bezeichnet. Wir unterscheiden innerhalb dieses Gebiets:

A. Die mechanisch erzwungene Doppelbrechung von stofflich einheitlichen amorphen Ölen, Harzen oder Lacken (Gläsern), welche für sich ohne äusseren Zwang keinesfalls doppelbrechend erscheinen (anisotrope, stofflich einheitliche Öle, Harze, Lacke).

B. Die mechanische Doppelbrechung von stofflich uneinheitlichen, homogenen oder inhomogenen Lösungen, Mischungen, Harzen, Lacken, Gläsern, Kolloiden, Gallerten, Suspensionen oder Emulsionen, welche auch ohne äusseren mechanischen Zwang bereits doppelbrechend sein können bei Gegenwart von ersichtlich anisotropen Bestandteilen.

C. Die durch mechanischen Zwang beeinflusste Eigendoppelbrechung der stofflich einheitlichen kristallinen Flüssigkeiten (kristalline Öle, Harze und Lacke).

D. Die durch mechanischen Zwang beeinflusste Eigendoppelbrechung von weichen oder plastischen festen Kristallen.

Die sogenannte Formdoppelbrechung der organisierten Naturstoffe und deren Mischungen bleibt ausser Betracht.

Die Abteilung D bildet ein umfangreiches Gebiet der älteren Kristalloptik, ist jedoch in Richtung der mechanisch kapillaren Einflüsse, zumal im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt, fast noch unerschlossen [einachsige Aufrichtung von weichen festen Kristallmassen[2])].

Die Abteilung C berührt die in den Anfängen befindliche Erforschung der Doppelbrechung von kristallinen Flüssigkeiten; auch hier ist die einachsige Aufrichtung in kapillaren Schichten von grösster Bedeutung. Die mechanische Störung kann nach unseren Versuchen einen grossen Zuwachs der Doppelbrechung bringen.

[1]) Vorländer und R. Walter, Z. physikal. Ch. **118**, 1. 1925. [2]) Vorländer und W. Selke, Z. physikal. Ch. **129**, 435. 1927.

Die genauere quantitative Untersuchung dieser Steigerung der Eigendoppelbrechung der kristallinen Flüssigkeiten hat einstweilen noch apparative Schwierigkeiten[1]).

Die Abteilung B muss man unter allen Umständen getrennt halten von den übrigen Abteilungen, im besonderen von A und C. Zwischen homogenen echten Lösungen und inhomogenen kolloiden Lösungen kann ein grosser Abstand liegen, wie die folgenden Versuche erneut zeigen, doch wird man beide oft nicht streng auseinanderhalten können.

Unsere in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche erstrecken sich auf die Abteilungen A und B. Zur Veröffentlichung gibt uns die sehr interessante Mitteilung „Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide" von Rudolf Signer (Freiburg i. Br.) Anlass[2]), der uns in freundlicher Weise sein Manuskript vor der Drucklegung zusandte.

Unter Benutzung des früher von uns beschriebenen Zylinderapparats mit je einem äusseren feststehenden und einem inneren rotierenden Zylinder (Rotor) behalten auch die in unserer I. Mitteilung eingeführten Bezeichnungen ihre Bedeutung mit der Abweichung, dass wir die spezifische Doppelbrechung auf die Einheit von 10 cm Länge des Rotors bzw. der vom Licht durchstrahlten anisotropen Flüssigkeitsschicht beziehen. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass die spezifische Doppelbrechung bei Änderung der Länge der Apparatur konstant bleibt; die wenigen Flüssigkeitsteile, die an den Enden des Apparats zwischen dem Rotor und dem äusseren feststehenden Zylinder an der Bewegung nicht voll teilnehmen, haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Doppelbrechung. Innerhalb des langen Raumes zwischen den beiden Zylindern findet eine Spiegelung des polarisierten Lichtes an den Wänden statt, welche sich in verschiedenartigen farbigen Streifungen bemerkbar macht, zumeist aber die Messungen kaum hindert. Auf das Gesetz, welchem die Doppelbrechung folgt, wenn der Durchmesser des Rotors bzw. der Zwischenraum zwischen diesem und dem feststehenden Zylinder variiert wird, hoffen wir in einer späteren Abhandlung eingehen zu können. Zirkular polarisierende Öle und Lösungen machen bei der Messung der Doppelbrechung Schwierigkeiten, die wir noch nicht überwunden haben[3]).

Das wichtigste Ziel für uns war die Ausdehnung des Beobachtungs- und Messbereichs auf Flüssigkeiten, deren

[1]) Vorländer und R. Walter, Z. physikal. Ch. **118**, 25. 1925. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **150**, 257. 1930. [3]) Bei diesen Versuchen ergab sich, dass der käufliche Milchsäureäthylester entgegen der schulmässigen Angabe von der Inaktivität der Gärungsmilchsäure optisch aktiv war; es gab rechtsdrehende und auch linksdrehende Präparate.

Zähigkeit kleiner ist als ungefähr 5 (Wasser = 1), welche uns früher als untere Grenze der Messbarkeit in dem sehr kleinen Zylinderapparat von 4·75 cm Länge erschien. Wir haben daher neue Zylinderapparate angefertigt und konnten mit Hilfe eines etwa 100 cm langen Rotors, der mit dem Elektromotor mittels elastischer Welle verbunden war, bis zu Flüssigkeiten von der Zähigkeit etwa 2 gelangen. Die Masse der von uns benutzten Apparate sind jetzt folgende:

	Innerer Rotor		Äusserer Zylinderdurchmesser (im Lichten) in cm	Zwischenraum (für die anisotrope Flüssigkeit) in cm
	Länge in cm	Durchmesser in cm		
Kurzer Apparat. .	15·35	2·20	2·40	0·10
$^1/_2$-m-Apparat . . .	49·45	2·20	2·40	0·10
1-m-Apparat. . . .	99·30	2·20	2·40	0·10

Eine weitere Steigerung des Messbereichs ist erst zu erwarten bei Anwendung einer von uns konstruierten neuen Maschine (Steigerung der Tourenzahl, Vergrösserung des Durchmessers des Rotors, Verringerung des Zwischenraums), über welche wir später berichten werden.

Die Verlängerung der Beobachtungsrohre und die daraus folgende Lichtschwächung nötigte uns, das früher bewährte spektroskopische Verfahren der Messung der Doppelbrechung mit Hilfe der Verschiebung des TALBOTschen Streifens ganz aufzugeben. Wir benutzen jetzt einen vorzüglichen SOLEIL-BABINET-Kompensator der Firma Dr. Steeg & Reuter (Homburg v. d. Höhe) mit vorschaltbarer BRAVAIS-Doppelplatte von Gipsrot erster Ordnung für weisses Licht, oder mit KÖNIGSBERGER-Halbschattenplatte von Glimmer für monochromatisches Licht. Der Kompensator gestattet eine sehr rasche Einstellung und bietet dieselben früher dem spektroskopischen Messverfahren zugeschriebenen Vorteile. Der Kompensator wurde mit *Na*- und *Li*-Licht auf mμ geeicht und gestattet an der Trommelteilung Gangunterschiede von $^1/_2$ mμ zu messen und $^1/_{20}$ mμ zu schätzen. Der Nullpunkt muss vor und nach jedem Versuch bestimmt werden; 1·0 Teilstrich = 0·69 mμ.

In den folgenden Tabellen bedeutet d_t das spez. Gewicht der Flüssigkeit bei der Temperatur $t°$; Z die Zähigkeit bei $t°$, bezogen auf Wasser bei $t°$ als Einheit; u die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors in Umlaufszahlen in der Sekunde (akustisch gemessen); D die gefundene Doppelbrechung in mμ (Millimikron) Mittelwert von drei bis sechs Einstellungen; $[D]_t$ die mit 100 multiplizierte spezifische Doppelbrechung bei $t°$ $100 \cdot \frac{D}{u\,z\,l}$, worin l in Dezimeter eingesetzt ist. Der

Zwischenraum für die rotierende Ölschicht betrug stets 1·0 mm; der Durchmesser des Rotors 22·0 mm.

Wir bringen zunächst einige Messungen ausführlicher und beschränken uns später möglichst darauf, die Mittelwerte von $[D]_t$ anzugeben.

Messungen mit Zylinderapparaten verschiedener Länge.

Zimtsäureäthylester (normale Doppelbrechung).

Kurzer Apparat, Rotor von 1·535 dm Länge; $t = 20°$, $d_t = 1·049$, $Z_t = 7·50$.

u	D	$[D]_t$
8·3	3·62	3·8
20	7·88	3·4
27	12·20	4·0
37	18·68	4·4
53	28·93	4·7
105	54·51	4·5
123	58·90	4·1
130	59·04	4·0

Mittelwert: 4·1

$^1/_2$-m-Apparat, Rotor von 4·945 dm Länge; $t = 20°$, $d_t = 1·049$, $Z_t = 7·50$.

u	D	$[D]_t$
9·2	11·80	3·5
16·1	24·54	4·1
34·2	43·43	3·5
40·7	59·39	4·0
54·3	76·53	3·8
72·5	90·82	3·4

Mittelwert: 3·7

1-m-Apparat, Rotor von 9·930 dm Länge; $t = 20°$, $d_t = 1·049$, $Z_t = 7·50$.

u	D	$[D]_t$
12·6	25·79	2·8
16·1	43·22	3·6
19·2	49·49	3·5
24·2	82·25	4·6
27·2	91·31	3·7
38·4	100·37	3·6

Mittelwert: 3·6

Benzoesäurebenzylester (normale Doppelbrechung).

Kurzer Apparat, Rotor von 1·535 dm Länge; $t = 23·5°$, $d_t = 1·116$, $Z_t = 6·95$.

u	D	$[D]_t$
22·3	7·11	3·0
30·5	8·50	2·6
36·3	9·20	2·4
54·3	12·55	2·2
72·5	17·70	2·3
81·4	19·03	2·2
96·8	24·26	2·4
108·6	25·93	2·2
121·9	29·83	2·3
136·8	33·32	2·3
145·0	35·20	2·3

Mittelwert: 2·4

1-m-Apparat, Rotor von 9·930 dm Länge; $t = 23·5°$, $d_t = 1·116$, $Z_t = 6·95$.

u	D	$[D]_t$
14·4	16·73	1·7
20·3	26·63	1·9
28·8	42·80	2·1
38·4	57·92	2·2
43·0	74·93	2·5

Mittelwert: 2·1

Man erkennt die im allgemeinen befriedigende Konstanz von $[D]$, doch auch die durch verschiedene Fehlerquellen bedingten Abweichungen; mangelhafte Temperaturkonstanz und Fehler in den Tourenzahlmessungen sind hervorzuheben. Mitunter entstehen auch Störungen durch den Gehalt der Präparate an Säuren, welche die Messingzylinder angreifen und die Öle grünlich färben oder trüben. Der Zimtsäureäthylester kann je nach Alter und Destillation sehr verschiedene Zähigkeit haben; Z_{20} stieg bei älteren, doch frisch im Vakuum destillierten Präparaten bis 7·99.

Einfluss der Temperatur.

Zimtsäureäthylester (normale Doppelbrechung), 1-m-Apparat. Die Zähigkeit sinkt zwischen 16° und 40° von 8·10 ($d_{16}=1·053$) auf 5·18 ($d_{40}=1·033$); $[D]_t$ von 5·8 auf 3·1.

Trikresylphosphat, technisches, dickflüssiges klares Präparat (normale Doppelbrechung). 1-m-Apparat. Die Zähigkeit sinkt zwischen 16° und 40° von 112·5 ($d_{16}=1·179$) auf 36·8 ($d_{40}=1·161$); $[D]_t$ von 1·33 auf 0·86.

Der Einfluss der $C:C$-Bindung wird beim Vergleich der spezifischen Doppelbrechung von Zimtester und Benzoesäureester, der Einfluss der molekularen Verzweigung beim Vergleich der Carbonsäureester mit dem Trikresylphosphat gut ersichtlich.

Einfluss der Dispersion der Doppelbrechung.

Wir hatten bei früheren Versuchen eine Dispersion der mechanischen Doppelbrechung im homogenen Licht nachgewiesen[1]). Wir fanden auch bei neueren Versuchen Abweichungen in den Werten für D bei Einschaltung verschieden farbiger Gläser und Lösungen, ebenso mit einem Monochromator der Askania-Bamberg-Werke (Berlin). Jedoch liegen die Abweichungen bei einigen Substanzen beinahe im Bereich der Fehlergrenzen der Apparatur (Einstellung des Kompensators mit KÖNIGSBERGER-Platte); bei anderen Substanzen liess sich zeigen, dass eine Dispersion in geringem Grade vorhanden sein muss. Wir geben hier die Messungen von drei Versuchsreihen (1·0 Teilstrich = 0·69 mμ):

Trikresylphosphat (1-m-Apparat), $t=21°$, $u=18·1$:

λ 589 mμ	Teilstriche	279·0,	279·0,	278·8,	280·0,
λ 500 „	„	288·5,	287·4,	286·9,	287·3,
λ 650 „	„	271·0,	271·1,	269·8,	271·3.

[1]) Z. physikal. Ch. **118**, 26. 1925.

Zimtsäureäthylester (kurzer Apparat), $t = 20°$, $u = 72{\cdot}5$:

λ 589 mμ	Teilstriche	59·0,	59·0,	58·5,	
λ 500 „	„	65·5,	65·5,	65·0,	66·0,
λ 650 „	„	60·0,	60·0,	60·5,	
weisses Licht	„	60·5,	58·5,	59·0.	

Anissäureäthylester (kurzer Apparat), $t = 20°$, $u = 72{\cdot}5$:

λ 589 mμ	Teilstriche	57,	56,	57,
λ 500 „	„	57,	58,	58,
λ 650 „	„	56,	56·5,	56.

Während beim Anissäureester eine Dispersion kaum ersichtlich wird, zeigen sich bei Zimtsäureester und Trikresylphosphat nicht zu vernachlässigende Differenzen, die etwa in derselben Richtung liegen wie bei den älteren Versuchen[1]). Für unsere Untersuchungen haben wir uns auf die Messungen im weissen Licht beschränken müssen.

Versuche mit einheitlichen anisotropen Ölen.

In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen zeigen alle mechanisch anisotropen einheitlichen Öle normale Doppelbrechung, das bedeutet, sie sind optisch positiv mit Bezug auf die Zugrichtung.

I. Aliphatische Verbindungen.

Bei den einwertigen Alkoholen sind einstweilen besondere Ergebnisse nicht zu erzielen. Am auffallendsten bleibt, dass Glykol trotz seiner Dickflüssigkeit ($Z_{25} = 17{\cdot}3$) im 1-m-Apparat bei maximalem u nicht doppelbrechend wird. Das Glykol kann im flüssigen Zustand die einfache Zusammensetzung $HOCH_2 . CH_2OH$ nicht haben.

Wasserfreies Glycerin, frisch im Vakuum destilliert, gab $[D]_{15} = 0{\cdot}02$ bei $d_{15} = 1{\cdot}264$ und $Z_{15} = 1825$; $u = 2{\cdot}3$ bzw. $3{\cdot}5$. Fast die gleiche spezifische Doppelbrechung gab wasserhaltiges Glycerin: $[D]_{15} = 0{\cdot}03$ bis $0{\cdot}02$ bei $d_{15} = 1{\cdot}234$ und $Z_{15} = 187{\cdot}7$; $u = 13{\cdot}6$ bis $36{\cdot}2$; beide Präparate im 1-m-Apparat.

Bei den Estern normaler einbasischer Säuren beginnt ein D-Effekt etwa beim Nonylsäureäthylester $[D]_{25} = 0{\cdot}61$ ($d_{25} = 0{\cdot}862$, $Z_{25} = 1{\cdot}94$) bemerkbar zu werden. Caprinsäureäthylester ergibt $[D_{25}] = 0{\cdot}75$ ($d_{25} = 0{\cdot}860$, $Z_{25} = 2{\cdot}265$), Laurinsäureäthylester $[D]_{20} = 1{\cdot}6$ ($d_{20} = 0{\cdot}863$, $Z_{20} = 2{\cdot}63$).

Von den Estern mehrbasischer Säuren beginnt der Bernsteinsäurediäthylester doppelbrechend zu werden. Adipin-

[1]) Z. physikal. Ch. **118**, 26. 1925.

säurediäthylester gibt $[D]_{20}$ = etwa 0·9 (d_{20} = 1·007, Z_{20} = 3·39), Sebacinsäurediäthylester $[D]_{20}$ = 0·9 bis 1·4, wachsend mit u = 24·1 bis 43·1 (d_{20} = 0·962, Z_{20} = 5·73). Auch Akonitsäuretriäthylester mit $[D]_{20}$ = 0·94 (d_{20} = 1·106, Z_{20} = 14·7) bringt trotz der sehr viel grösseren Zähigkeit keinen wesentlich stärkeren Effekt als die einbasischen Ester (Folge der verzweigten molekularen Konstitution) und beim stärker dissymmetrischen Butenyltricarbonsäuretriäthylester erfolgt eine weitere Schwächung auf $[D]_{20}$ = 0·31 (d_{20} = 1·056, Z_{20} = 12·84).

Cyclohexanon (Z_{18} = 2·10) gab im 1-m-Apparat bei u = 54·5 keine Andeutung von Doppelbrechung.

II. Aromatische Verbindungen.

Durch den Benzolkern kann in seinen Kombinationen mit anderen reaktiven Gruppen eine Steigerung der mechanischen Doppelbrechung herauskommen, die ähnlichen Steigerungen, besonders im Kristallisationsvermögen der aromatischen Verbindungen, auch in der Bildung kristallin flüssiger Verbindungen, entspricht. In den kristallinen Flüssigkeiten haben nach Vorländers Ergebnissen die stäbchenförmigen Moleküle sich assoziativ so gut wie vollständig zusammengefunden zu Bündeln bestimmter Ordnung. Bei der mechanischen Doppelbrechung der Öle wird sich eine variable Zahl von anisotropen Molekülen zu anisotroper Wirkung in der Zugrichtung parallel stellen. Im letzteren Falle müssen also einzelne anisotrope Züge parallel gerichteter Moleküle innerhalb der im übrigen amorphen Öle vorhanden sein, und Molekülstäbchen werden zusammen mit reaktiven Bestandteilen eine stärkere Fähigkeit zur Zügebildung äussern, als anders gestaltete Moleküle. Jedoch kristalline Flüssigkeiten entstehen mit diesen Zügen — von Bose irrtümlich „Schwärme" genannt[1]) — nicht: die anisotropen Öle werden bei Entfernung des mechanischen Zwanges unter dem Einfluss der Wärmebewegung sofort amorph, die kristallinen Flüssigkeiten beharren dagegen ohne äusseren Zwang in ihrer Eigengestalt und leisten der molekularen Wärmebewegung innerhalb bestimmter Temperatur-

[1]) Der Ausdruck „Schwarm" ist der kinetischen Theorie der Gase entnommen und passt dort auch hin, wo ungeordnet bewegliche Moleküle ganz nach dem Vorbild eines Mückenschwarmes sich zusammenballen. Aber „anisotrop" in der Art der kristallinen Flüssigkeiten ist ein solcher Schwarm nicht, auch nicht, wenn er sich in Bewegung setzt.

gebiete Widerstand, genau so wie die festen Kristalle. Mit der Herstellung der aromatischen anisotropen Öle haben wir das Modell der kristallinen Flüssigkeiten nach der sogenannten „Schwarmtheorie" verwirklicht und den Beweis erbracht, dass die Theorie nicht zutrifft. Ohne die Annahme einer bestimmten Ordnung, sowohl in Richtung der Stäbchenhauptachse als auch der Nebenachsen der Moleküle, kommt man bei der Deutung der Eigenschaften kristalliner Flüssigkeiten nicht aus.

Aldehyde, von Säuren befreit, frisch im Vakuum destilliert und sofort im 1-m-Apparat gemessen:

Benzaldehyd $[D]_{25}$ 2·7 ($d_{25} = 1{\cdot}042$, $Z_{25} = 1{\cdot}55$).

Phenylacetaldehyd $[D]_{23{\cdot}5}$ 0·8 bis 1·0 ($d_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}024$, $Z_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}98$).

Hydrozimtaldehyd $[D]_{20}$ 0·95 ($d_{20} = 1{\cdot}037$, $Z_{20} = 15{\cdot}54$).

Zimtaldehyd $[D]_{26}$ 5·2 bis 7·4 steigend bei u 10·8 bis u 36·2 ($d_{26} = 1{\cdot}045$, $Z_{26} = 4{\cdot}33$).

p-Tolylaldehyd $[D]_{20}$ 4·1 ($d_{20} = 1{\cdot}017$, $Z_{20} = 1{\cdot}83$).

Anisaldehyd $[D]_{26}$ 4·1 bis 6·9 steigend bei u 10·8 bis u 43·1 ($d_{26} = 1{\cdot}118$, $Z_{26} = 4{\cdot}23$).

Acetophenon $[D]_{23{\cdot}5}$ 2·2 ($d_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}025$, $Z_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}72$).

Methyleugenol $[D]_{15}$ 1·3 ($d_{15} = 1{\cdot}042$, $Z_{15} = 5{\cdot}46$).

Benzoesäuremethylester $[D]_{23{\cdot}5}$ 2·6 ($d_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}086$, $Z_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}90$).

Benzoesäureäthylester $[D]_{26}$ 2·3 ($d_{26} = 1{\cdot}041$, $Z_{26} = 2{\cdot}01$).

Benzoesäurebenzylester $[D]_{23{\cdot}5}$ 2·4 ($d_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}116$, $Z_{23{\cdot}5} = 6{\cdot}95$).

Phenylessigsäureäthylester $[D]_{23{\cdot}5}$ 0·9 ($d_{23{\cdot}5} = 1{\cdot}03$, $Z_{23{\cdot}5} = 2{\cdot}42$).

Phenylessigsäureisobutylester $[D]_{23{\cdot}5}$ 0·5 bis 0·94 steigend bei u 24·2 bis 43·1 ($d_{23{\cdot}5} = 0{\cdot}986$, $Z_{23{\cdot}5} = 2{\cdot}93$).

Hydrozimtsäureäthylester $[D]_{26}$ 1·2 ($d_{26} = 1{\cdot}009$, $Z_{26} = 2{\cdot}87$).

Zimtsäureäthylester $[D]_{25}$ 4·5 ($d_{25} = 1{\cdot}045$, $Z_{25} = 6{\cdot}76$).

Anissäureäthylester $[D]_{20}$ 4·4 ($d_{20} = 1{\cdot}106$, $Z_{20} = 7{\cdot}41$).

Salicylsäurebenzylester $[D]_{20}$ 2·4 bis 2·0 abnehmend von u 36·3 bis 108·6 ($d_{20} = 1{\cdot}180$, $Z_{20} = 16{\cdot}14$).

Man sieht, wie die Werte für $[D]$ bei den verschiedenen Säureestern etwa denselben Gang nehmen, wie bei den entsprechenden Aldehyden, durchaus in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, welche an diesen Verbindungen über die Wirkung des Carbonyls, der Parasubstituenten, der Kettenlänge und der $C=C$-Bindung auch auf anderen chemischen und physikalischen Gebieten gemacht wurden. Bemerkenswert bleibt, dass hier die Äusserungen auf rein mechanischem Wege zustande kommen, wobei allerdings die Öle infolge der Reibung elektrische, aber wohl unwesentliche Ladungen aufnehmen können. Man wird anstreben müssen, die $[D]$-Werte aus der Bewegungsgrösse der Moleküle und ihrer Gestalt zu errechnen.

Versuche mit Mischungen.

I. Homogene Mischungen von anisotropen Ölen.

Falls Moleküle verschiedener Gestalt sich nicht miteinander verbinden und sich sonst nicht gegenseitig beeinflussen, sollte die Doppelbrechung der Mischung bei konstanten u und t nach der Mischungsregel aus der Doppelbrechung der Komponenten zu berechnen sein.

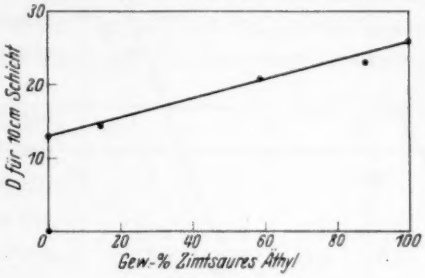

Fig. 1.

Wir haben einige Versuche gemacht, die diese Annahme zu bestätigen scheinen, an einem Gemisch von Zimtsäureäthylester und Benzoesäurebenzylester (Fig. 1), deren $[D]$-Werte nicht allzu weit verschieden sind.

Zimtsäure-äthylester (Gewichtsproz.)	Benzoesäure-benzylester (Gewichtsproz.)	u	D für 10 cm Schicht bei 20°
0	100	72·5	13·2
14·4	85·6	72·5	14·6
58·5	41·5	72·5	20·7
88·2	11·8	72·5	23·3
100	0	72·5	26·0

Nicht so einfach verhielt sich eine Lösung (homogene Schmelze) von Styracin in Zimtsäureäthylester (Fig. 2), in welcher der Zusatz von Styracin begrenzt wurde durch die Neigung zum Kristallisieren des Styracins beim Rollen der Lösung.

Gewichtsproz. $t=20°$		u	D (für 10 cm Schicht)	$\frac{D}{u}$	u	D (für 10 cm Schicht)	$\frac{D}{u}$
Styracin	Zimtsäure-äthylester						
0	100	61·0	16·5	0·27	40·7	11·8	0·29
29·9	70·1	61·0	33·3	0·55	40·7	25·1	0·62
44·8	55·2	61·0	48·1	0·79	40·7	35·4	0·87
55·2	44·8	61·0	79·0	1·29	40·7	56·8	1·39
60·4	39·6	61·0	87·2	1·43	40·7	60·4	1·48
66·4	33·6	61·0	111·3	1·82	40·7	93·5	2·28
73·4	26·6	61·0	126·7	2·08	40·7	100·4	2·47

Man gewinnt den Eindruck, dass beim Rollen der ursprünglichen Lösung zunächst eine „homogene Entmischung" erfolgt, so dass das seiner molekularen Struktur entsprechend viel wirksamere und zähflüssigere Styracin sich vorwiegend parallel ordnet, vielleicht auch an der Oberfläche des Rotors ansammelt und eine den Zimtäthylester überragende Wirkung auf die Doppelbrechung ausüben kann. Bei höheren Styracinkonzentrationen entsteht dann ein stationärer Zustand zwischen Styracin und dem von diesem mitgerissenen Zimtester.

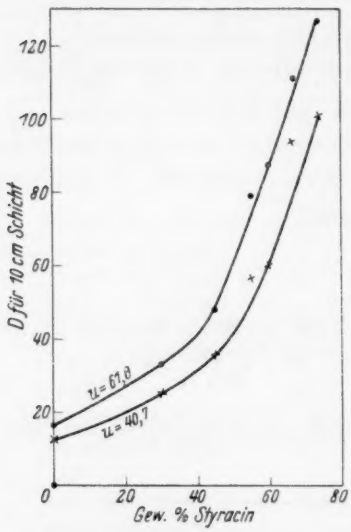

Fig. 2.

Auf die Einheit der Tourenzahl bezogen sinkt die Doppelbrechung bei gleicher Konzentration der Mischung mit zunehmender Tourenzahl: anfangs greift fast nur das kräftige Styracin ein, dann tritt mit wachsender Tourenzahl der schwächere Zimtester hinzu und verkleinert den Quotienten $\frac{D}{u}$:

27·91 g Styracin und 2·44 g Zimtsäureäthylester. $t = 20°$.

u	D (für 10 cm Schicht)	$\frac{D}{u}$
2·6	27·11	10·42
4·1	42·82	10·44
7·0	48·04	6·86
12·0[1])	70·38	5·86

Die anisotropen Öle bewahren bei der Mischung ihre normale Doppelbrechung.

II. Versuche mit Lösungen von Kolloiden in anisotropen Ölen.

Phenylacetaldehyd

polymerisiert sich beim Aufbewahren (Zimmertemperatur) binnen einiger Wochen unter Bildung von hochmolekularen Gemischen, die

[1]) Bei stärkerem Rollen kam das Styracin zum kristallisieren.

im niedermolekularen Phenylacetaldehyd zunächst gelöst bleiben und die Lösung allmählich zähflüssig machen. Geringe Trübungen wurden durch Filtrieren mittels Glassinterplatten beseitigt. Prüft man solche stofflich uneinheitlichen, nahezu klaren Lösungen verschiedener Zähigkeit auf mechanische Doppelbrechung, so erhält man auffallend wenig voneinander abweichende Konstanten für $[D]$ bei variablem u und trotz gewaltig grosser Unterschiede von z bei den einzelnen Lösungen.

Phenylacetaldehyd	t^0	d	z	u	$[D]_t$
Monomolekular . .	23·5	1·024	1·98	32·3	0·82
				43·1	1·06
Polymerisiert . . .	23·5	1·080	21·3	15·2 bis 43·1	0·63 bis 0·75
„	20	1·095	38·7	10·0 bis 86·2	0·56 bis 0·27
„	20	1·122	515	5·5 bis 7·0	0·51 bis 0·64

Der reinste, frisch destillierte, leicht bewegliche Phenylacetaldehyd steht am höchsten mit $[D]=0{\cdot}8$ bis $1{\cdot}1$. Zwischen den verschiedenen Polymerisationszuständen ist so wenig Unterschied im D-Effekt, dass man die Abweichungen fast vernachlässigen könnte. Vielleicht reihen sich unter dem mechanischen Zwang die mittleren Phenylacetaldehydpolymeren in einer Form aneinander, die der chemischen Bindung bei den höchsten Polymeren nahe kommt. Nur bei den höheren Tourenzahlen $u=10$ bis 86 unter $Z=38{\cdot}7$ geht in der Lösung eine Änderung vor sich, die der Doppelbrechung entgegenwirkt, vermutlich infolge der Beteiligung niederer Polymeren bei wachsendem u, wie beim Styracin und Zimtsäureäthylester. Die untersuchten polymeren Mischungen des Phenylacetaldehyds zeigen wie der monomolekulare Aldehyd selbst normale Doppelbrechung. Polyphenylacetaldehyd[1]), dargestellt aus dem Monomeren mit Kalilauge, liess sich zu Fäden ziehen, die ebenfalls normal doppelbrechend waren.

Polystyrol und andere Kolloide.

Vorländer und Walter hatten beim Äpfelsäurediäthylester die Beobachtung gemacht, dass dessen normale Doppelbrechung durch Beimischung von harzigen Verunreinigungen unbekannter Herkunft (Kolloide) anormal wurde. Wir suchten daher Kolloide zu finden, welche wie Kirschgummi oder Tragant in Wasser ein anisotropes Öl anormal doppelbrechend machen könnten. Zur Probe bedienten wir

[1]) Diphenylmetacetaldehyd: Stobbe und Lippold, J. pr. Ch. (2) **90**, 277. 1914.

uns der Methode des Fadenziehens oder der Strichprobe, welche im allgemeinen dieselben Vorzeichen der Doppelbrechung ergeben, wie der Zylinderapparat.

Sonderbarerweise sind unter den in Lösungsmitteln löslichen oder quellbaren Stoffen die meisten optisch positiv mit Bezug auf die Zugrichtung: Krepp-Gummi (gelöst oder ungelöst); Kautschuk (ebenso); Kolophonium (erwärmt); Abietinsäure (ebenso); Formaldehyd-Phenol-Harze (erwärmt); Kanadabalsam (erhitzt); Mastix (erhitzt); Dextrin (Leiocom) (mit wenig Wasser in Fäden gezogen); Copal-Gummi (erhitzt); Harz von der Kuhbaummilch (erhitzt); Benzylharz (aus Benzylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure) (im Wasserbad erwärmt, zu Fäden gezogen); polymere Vinylacrylsäure (erhitzt); polymere α-Methylacrylsäure (mit Alkohol, stellenweise optisch positiv); Fasern von Fischfleisch (gedehnt); Kleber aus Weizenmehl, frisch und feucht gespannt, optisch positiv; beim Trocknen des gespannten Fadens durchscheinend optisch negativ, wohl infolge der Spannung senkrecht zur Fadenachse; dann beim weiteren Eintrocknen wieder optisch positiv; Kollodium (gedehnt); Acetylcellulose (gelöst); Cellophan (in Wasser gequollen); wässerige Gelatinelösung ist auf der Glasplatte zu Häutchen eingetrocknet in Übereinstimmung mit Literaturangaben einachsig aufgerichtet optisch negativ; der gedehnte Gelatinefaden ist optisch positiv. Ausser diesen Stoffen standen uns noch zur Verfügung ältere aber helle, klare Präparate von polymerisiertem Acrylsäureäthylester und von Polystyrol. Hier ergab sich in der Tat die gesuchte anormale Doppelbrechung.

Polymerisierter Acrylsäureäthylester, ein ursprünglich sehr reines, vor etwa 35 Jahren hergestelltes Präparat, gut verschlossen aufbewahrt, hatte sich allmählich in ein klares, fast farbloses zähflüssiges amorphes Öl verwandelt, das Säuren enthielt, also zum Teil tiefergehend zersetzt war. An der Luft verdunsteten die letzten Reste von unverändertem monomerem Acrylsäureester; der harzige Rückstand liess sich zu Fäden ziehen von anormaler Doppelbrechung. Auch beim Rollen im kleinsten Zylinderapparat ergab sich anormale Doppelbrechung. Zu unseren Versuchen war das Präparat ungeeignet, da es vermutlich neben dem eigentlichen polymeren Ester auch Oxydationsprodukte desselben enthielt.

Polystyrol, hergestellt nach der Vorschrift von STOBBE[1]), ein amorpher klarer, fast farbloser Lack, lässt sich mit wenig Benzol erweichen, dann zu doppelbrechenden Fäden ziehen von optisch negativem Charakter (mit Bezug auf die Zugrichtung). Auch die ohne Lösungsmittel aus erhitztem Styrollack gewonnenen Fäden haben anormale Doppelbrechung. Metastyrollösungen hinterlassen beim

[1]) STOBBE und POSNJAK, Lieb. Ann. **371**, 259. 1909. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 241. 1929 und folgende.

Verdunsten des Lösungsmittels einen amorphen Film (keine einachsige Aufrichtung).

Polymerisiertes flüssiges Styrol, frisch dargestellt durch 8stündiges Erhitzen von dünnflüssigem Styrol auf 120° bis 130°; zähflüssiges, klares, amorphes, schwach gelbliches Öl ist beim Rollen negativ doppelbrechend mit Bezug auf die Zugrichtung. Die D-Werte sind schon bei geringen Umlaufzahlen u sehr gross und deuten unbedingt auf die Gegenwart von recht langen Molekülen, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen STAUDINGERS. Zugleich folgt aus der bleibenden Amorphie eine weitgehend verzweigte und dissymmetrische Molekularstruktur[1]) des Polystyrols.

Polymerisiertes Styrol ($d_{20}=0{\cdot}957$, $Z_{20}=873$, kurzer Apparat).

$t°$	u	D	$[D]_{20}$
20	3·3	442·3	10·0 (—)
20	4·8	532·5	8·3 (—)
20	5·0	591·3	8·8 (—)
20	5·6	667·4	8·9 (—)

Das monomolekulare, ganz dünnflüssige Styrol ($d_{21}=0{\cdot}904$, $Z_{21}=0{\cdot}779$) ist einstweilen der Beobachtung und Messung nicht zugänglich; es muss normale Doppelbrechung beim Rollen ergeben; wir können dies voraussagen. Wenn man es bei etwa 30° im Quarzkölbchen ultraviolett bestrahlt (Heraeus-Lampe) während 16 bis 18 Stunden, so ist im kurzen Apparat bei $u=72{\cdot}5$ eine geringe anormale Doppelbrechung von 2·1 mμ (bei 20°) nachweisbar, welche nach 15stündigem Erwärmen im Wasserbad (ohne Ultraviolettbestrahlung) bei $u=2{\cdot}5$ auf 65·8 mμ (bei 20°) ansteigt, dann weiterhin mit wachsender Zähigkeit so stark wird, dass schon eine geringe Bewegung des Rotors genügt, um hohe D-Effekte zu erreichen.

Lösungen von Polystyrol in Zimtsäureäthylester und in Benzoesäurebenzylester.

Eine Lösung von lackartigem Polystyrol in Zimtester mit einem Gehalt von 1·88 Gewichtsproz. Styrollack ist anormal doppelbrechend von $u=43{\cdot}1$ bis 86·2, $[D]_{18}$ sinkend von 0·7 auf 0·4 ($d_{18}=1{\cdot}051$, $Z_{18}=21{\cdot}54$). Verdünnt man diese Lösung weiter mit Zimtester, so findet man bei konstantem u und t, dass die anormale Doppelbrechung des Metastyrols in die normale des Zimtesters

[1]) VORLÄNDER, Z. physikal. Ch. **105**, 250. 1923.

übergeht. Hier haben wir ein vortreffliches Beispiel für die künstliche Überlagerung im Charakter der Doppelbrechung einer Mischung zweier Stoffe, wie sie die in der Natur entstehenden Gemische in ihren Wachstumsformen wohl auch bieten.

1. Versuchsreihe. Je 25 cm³ Zimtsäureäthylesterlösung bei $t=20°$ enthalten:

Polystyrol in Gramm	u	D für 10 cm	Z_{20}
0·4455	72·5	5·54 (−)	20·52
0·4000	72·5	2·41 (+)	18·90
0·2710	72·5	10·26 (+)	14·85
0·1971	72·5	13·71 (+)	12·22
0·0394	72.5	20·71 (+)	8·37
Zimtsäureäthylester allein	72·5	25·37 (+)	7·50

Die D-Werte bedeuten in diesem Falle die Differenzen zwischen dem positiven D-Effekt des Zimtesters und dem negativen des Polystyrols; sie sind etwas abhängig von der Art des Auflösens des Polystyrollacks im Zimtester, von der kürzeren oder längeren Dauer des Erwärmens (1 bis 2 Tage) und von der Temperatur während des Lösens (40° bis 60°).

Bei Lösungen, die mehr als etwa 0·5 g Polystyrol in 25 cm³ Zimtesterlösung enthalten, tritt eine Störung ein (vielleicht infolge von schiefer Auslöschung oder von „Entmischung" der Lösung beim Rollen), welche auch bei Gummi- und Kollodiumlösungen zu beobachten ist, und welche die Messung mit dem Kompensator unmöglich macht: Die Farben der BRAVAIS-Doppelplatte erscheinen nicht mehr wie üblich hälftig, gleich oder ungleich, sondern es entstehen kreuzweise vierteilig je zwei gleich oder ungleich farbige Quadranten (Diagonalfärbung). Auch mit der KÖNIGSBERGER-Platte war eine Messung nicht gut möglich.

2. Versuchsreihe mit Polystyrol und Zimtsäureäthylester als Lösungsmittel bei $t=20°$, $u=72·5$ ergab folgendes Kurvenbild (Fig. 3). Der Umschlagpunkt von der normalen zur anormalen Doppelbrechung liegt bei einer Lösung, welche 0·415 g Polystyrollack in 25 cm³ Zimtesterlösung enthält, in Übereinstimmung mit den Zahlen der 1. Versuchsreihe (0·416).

Naheliegend ist ein Versuch, diese Zahlen zu vergleichen mit denen von Fig. 2, die unbekannte Länge des Polystyrolmoleküls in Beziehung zu setzen mit der bekannten Länge des Styracinmoleküls; indessen dürfte die Rechnung doch zu unsicher sein, weil jene beim

Styracin unbekannte Grösse der Steigerung von D beim Polystyrol in irgendwelcher Weise noch stärker wirksam sein muss. Auf anderem Wege könnte man versuchen, die molekulare Länge des Polystyrols durch Bestimmung des Umschlagpunktes mittels verschiedener Lösungsmittel zu schätzen.

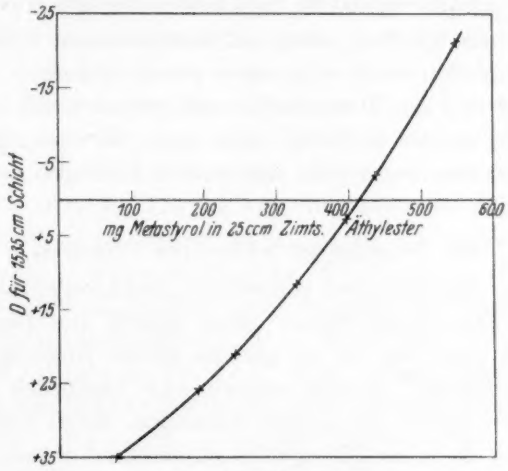

Fig. 3.

3. Versuchsreihe mit Polystyrol und Benzoesäurebenzylester als Lösungsmittel (zur Lösung bis 80° erwärmt). Je 25 cm³ Benzylbenzoatlösung bei 20° enthalten:

Metastyrol in Gramm	u	D für 10 cm
0·4172[1])	72·5	29·11 (—)
0·3129	72·5	23·70 (—)
0·2808	72·5	20·75 (—)
0·1404	72·5	2·82 (—)
0·0562	72·5	7·04 (+)
Benzylbenzoat allein	72·5	13·17 (+)

Der geringeren spezifischen Doppelbrechung des Benzylbenzoats entsprechend genügen viel kleinere Mengen Polystyrol für den Umschlag von der normalen zur anormalen Doppelbrechung der Lösung als beim Zimtester: 0·114 g Polystyrol beim Benzoesäurebenzylester

[1]) Bei 0·895 g in 25 cm³ Lösung machte die oben erwähnte Anomalie der Diagonalfärbung der BRAVAIS-Platte die Messung unmöglich.

gegen 0·415 g Polystyrol im Zimtsäureäthylester bei gleichen u und t. Doch diese Zahlen stehen nicht im genaueren Verhältnis der spezifischen Doppelbrechung des Lösungsmittels $[D]$ 2·5 : $[D]$ 3·8, und man erkennt, dass der Vorgang des anisotropen Mitreissens von Lösungsmittel durch den zu Zügen geordneten gelösten Stoff noch unbekannten konstitutiven und assoziativen Einflüssen unterliegt[1]).

Wir möchten glauben, dass auf diesem neuen Gebiet noch Ergebnisse zu erhoffen sind, wenn man etwas einfachere Stoffe einzusetzen vermag und das Messgebiet erweitern kann auf Lösungsmittel von geringerer innerer Reibung. Geht man zu wässerigen Lösungen über, so stösst man bereits bei den ersten Anfängen auf sehr eigenartige Zustände.

III. Versuche mit wässerigen Lösungen.

Dass wässerige Lösungen von echten, nicht kolloidalen, anorganischen Basen, Säuren und Salzen kaum Spuren von Doppelbrechung geben, könnte man auf die zu geringe innere Reibung solcher Lösungen zurückführen. Jedoch müssen hier wesentlich andere Umstände Einfluss haben, denn auch Lösungen, deren Zähigkeit völlig ausreichen und in unser Messgebiet hineinfallen müsste, gaben uns keine oder kaum Andeutungen von D-Effekt: neben dicken Lösungen von Chlorcalcium, Chlorzink ($d_{18}=1{\cdot}890$, $Z_{18}=28{\cdot}8$), Aluminiumchlorid-chlorkalium, Kaliumcarbonat ($d_{15}=1{\cdot}535$, $Z_{15}=9{\cdot}35$) Natriumchlorat, Natriumnitrit sei eine konzentrierte wässerige Lösung von kristallisiertem Natriumthiosulfat (65 g in 100 cm³) erwähnt und eine käufliche konzentrierte Lösung von reiner Orthophosphorsäure[2]) ($d_{15}=1{\cdot}75$, $Z_{15}=89{\cdot}0$), mit denen wir im 1-m-Apparat bei maximalem u keine Doppelbrechung fanden. Ebenso verhalten sich einige Salze organischer Säuren in wässeriger Lösung bei 20°: Anissaures Kalium (42%ige Lösung), benzolsulfosaures Kalium (50%ige Lösung), zitronensaures Natrium (gesättigte Lösung, $Z_{15}=6{\cdot}82$). Spuren von positiver Doppelbrechung gab eine technische dickflüssige Lösung von milchsaurem Natrium. Sollten diese Salzlösungen nur deshalb keinen oder so gut wie keinen D-Effekt geben, weil positive und negative Doppelbrechung

[1]) Optisch positive kristalline Flüssigkeiten (Azoxyanisol, Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester) liessen sich durch Auflösen von Polystyrol nicht in negativ doppelbrechende verwandeln. [2]) Von R. Walter mit Erfolg geprüft; der Widerspruch ist noch ungeklärt.

gleich stark sind? Oder ist der mechanische Eingriff nicht stark genug? Man sieht, dass es nötig ist, diesen Eingriff durch besondere Maschinen bis zum äussersten zu steigern.

Alkalisalze aliphatischer Monocarbonsäuren geben einen recht bemerkenswerten Umschlag im Charakter der Doppelbrechung. Natriumformiat in etwa 50%iger wässeriger Lösung ($d_{15}=1{\cdot}329$, $Z_{15}=10{\cdot}76$) zeigt nur eine Andeutung von positiver Doppelbrechung. Die gesättigte Natriumacetatlösung war anscheinend nicht dickflüssig genug, doch zeigte eine alkalische Kaliumacetatlösung ($d_{15}=1{\cdot}396$, $Z_{15}=29{\cdot}95$) eine messbare positive Doppelbrechung $[D]_{15}=0{\cdot}11$ im 1-m-Apparat. Beim propionsauren Natrium in etwa 60%iger Lösung von hinreichender Zähigkeit ($d_{21}=1{\cdot}200$, $Z_{21}=18{\cdot}69$) waren selbst bei $u=61$ im 1-m-Apparat alle Versuche ergebnislos. Isobuttersaures Natrium in etwa 50%iger Lösung ($d_{20}=1{\cdot}155$, $Z_{20}=18{\cdot}6$) gab dagegen eine Andeutung von negativer Doppelbrechung. Hier liegt also zwischen dem positiven Kaliumacetat und dem negativen Natriumbutyrat der neutrale Charakter der Doppelbrechung beim propionsauren Natrium. Von der Buttersäure an aufwärts haben die Alkalisalze der Fettsäuren mittlerer Länge negativen Charakter; die Alkalisalze der höheren Fettsäuren (Seifenlösungen) waren der Messung noch nicht recht zugänglich. Der von uns ermittelte deutliche Umschlag im Charakter der Doppelbrechung bei den buttersauren Alkalisalzen fällt zusammen mit der Grenze in der Kettenlänge, oberhalb deren die kolloidalen Eigenschaften der wässerigen Lösungen der fettsauren Salze in Übereinstimmung mit anderen physikalischen Eigenschaften der Fettsäuren beginnen. Kalium- und Natriumsalze verhalten sich zuweilen ungleich. Bezeichnend bleibt, dass der *D*-Effekt bei diesen fettsauren Salzen negativen Charakter hat, während die kristallin flüssigen Eigenschaften in der Reihe der geschmolzenen wasserfreien fettsauren Alkalisalze[1]), gleichfalls mit dem isobuttersauren Kalium einsetzend, positiven Charakter der Doppelbrechung in einachsiger Aufrichtung aufweisen. Die wasserfreien Salze und die in Wasser gelösten Salze sind hier stofflich sicher verschieden.

---

[1]) Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3120. 1910. R. Walter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 962. 1926.

Alkalisalze der norm. Buttersäure.

Wir konnten die früheren Versuche von VORLÄNDER und WALTER[1]) jetzt mit den verfeinerten Apparaten und bei Anwendung von Lösungen aus Alkalisalzen reinster, synthetischer norm. Buttersäure bestätigen. Scheinbar ergaben sich zuweilen Abweichungen bei kalt und frisch gelösten Alkalisalzen und bei solchen, deren Lösungen erwärmt, dann wieder abgekühlt waren; doch fanden wir bei einer amphoter reagierenden Lösung aus 23·6 g Wasser und 21·2 g wasserfreiem norm. buttersaurem Natrium (aus Natriumalkoholatlösung und synthetischer Buttersäure) nach stundenlangem Erhitzen im kochenden Wasser und nach dem Wiedererkalten die D-Werte der Lösung fast unverändert.

n-buttersaures Natrium (anormale Doppelbrechung) 47 % ige wässerige Lösung ($d_{20}=1{\cdot}16$, $Z_{20}=26{\cdot}2$), kurzer Apparat.

u	D	$[D]_{20}$
81·4	3·62	0·11 (—)
96·8	5·65	0·15 (—)

Von Interesse ist, dass die Werte der spezifischen Doppelbrechung bei variabler Tourenzahl für die wässerigen Lösungen gleicher Konzentration und Zähigkeit bei konstanter Temperatur konstant sind, doch mit wachsender Konzentration und Zähigkeit zunehmen:

Wässerige Lösungen von n-buttersaurem Kalium (anormale Doppelbrechung), kurzer Apparat.

$t°$	d_{20}	Z_{20}	u	D	$[D]_{20}$	$[D]_{20}$ Mittel
20	1·232	19·3	48·4	8·36	0·58	0·64 (—)
20	1·232	19·3	61·0	11·85	0·66	
20	1·232	19·3	72·5	15·40	0·72	
20	1·232	19·3	91·4	16·52	0·60	
20	1·234	23·5	48·4	15·40	0·88	0·85 (—)
20	1·234	23·5	61·0	20·42	0·93	
20	1·234	23·5	76·8	22·44	0·81	
20	1·234	23·5	86·2	24·95	0·80	
20	1·245	30·9	36·3	17·57	1·02	0·99 (—)
20	1·245	30·9	48·4	24·88	1·08	
20	1·245	30·9	64·6	29·97	0·98	
20	1·245	30·9	76·8	34·08	0·94	
20	1·245	30·9	91·4	40·64	0·94	

[1]) VORLÄNDER und WALTER, loc. cit., S. 26.

Die Konstanz der $[D]$-Werte ist bei variabler Tourenzahl u für jede Lösung gleicher Zähigkeit und gleicher Temperatur so vorzüglich, wie sie nicht besser sein könnte bei einem anisotropen einheitlichen Öl. Dies bedeutet, dass die in Wasser gelösten Salzteilchen oder deren Hydrate und Ionen unter den gegebenen Bedingungen unabhängig vom Lösungswasser der Tourenzahl proportional doppelbrechend wirksam sind.

Wir bringen nun die entsprechenden Zahlen für wässerige Lösungen von

isovaleriansaurem Kalium (anormale Doppelbrechung), kurzer Apparat, 66 % ige wässerige Lösung, $d_{22\cdot5}=1\cdot177$, $Z_{22\cdot5}=45\cdot5$.

u	D	$[D]_{22\cdot5}$
43	25·09	0·83 (—)
57	28·23	0·71 (—)
72·5	41·19	0·81 (—)
91	49·07	0·77 (—)
97	55·20	0·81 (—)

Eine Überraschung bot uns eine

Wasserglaslösung.

Nach früheren Angaben von KUNDT sollte die Lösung keinen D-Effekt geben, sich also so verhalten, wie die Lösungen der oben genannten echten anorganischen Salze. Da die Wasserglaslösung aber mehr den kolloidalen Lösungen der fettsauren Salze nahesteht, so haben wir sie erneut untersucht und eine recht beträchtliche Doppelbrechung gefunden, aber umgekehrt wie bei den fettsauren Salzen, normal, optisch positiv.

Natronwasserglaslösung (normale Doppelbrechung), 1-m-Apparat, $d_{23\cdot5}=1\cdot319$, $Z_{23\cdot5}=38\cdot8$.

u	D	$[D]_{23\cdot5}$
18·1	121·8	1·8 (+)
24·1	174·3	1·9 (+)
36·3	232·1	1·7 (+)

Die Lösung war ganz schwach gelblich, ziemlich klar, doch bei höheren Tourenzahlen kaum mehr für Licht durchlässig. Für einen geringen Aluminium- oder Eisenoxydhydratgehalt der Lösung ist der D-Effekt zu kräftig.

Wenn hier die inhomogenen kolloidalen Lösungen sich verhalten wie die homogenen anisotropen Öle bezüglich der Konstanz der $[D]$-Werte, so wird man darin nichts anderes suchen können als die in beiden gemeinsam tätigen assoziativen Äusserungen der zugweise geordneten Moleküle[1]). Im Charakter der Doppelbrechung treten grundsätzliche Unterschiede zutage: bei den anisotropen Ölen ist die Doppelbrechung stets normal, bei den kolloidalen Lösungen von Stoff zu Stoff verschieden normal oder anormal. Ein Zusammenhang dieser Unterschiede mit der molekularen Gestalt und Energetik wird einstweilen nicht deutlich. Auf die einfache Formel von der negativen Doppelbrechung der Blättchen und der positiven der Stäbchen scheinen sich die Gegensätze nicht bringen zu lassen.

Für die Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren besten Dank aus.

[1]) Vgl. auch Z. physikal. Ch. **118**, 26. 1925.

Über Dampfspannungen und Aktivitäten einer flüchtigen Komponente in binären Metallegierungen bei höheren Temperaturen.

Von

Karl Jellinek und **Gustav Adolf Rosner.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 30.)

Einleitung. Methodik. Versuchsresultate. a) Cadmiumlegierungen *Pb-Cd*, *Sn-Cd*, *Cu-Cd*. b) Zinklegierungen *Cu-Zn*. Die Aktivitäten der flüchtigen Metallkomponente. Vergleich der *Cd-Sn*- und *Cd-Pb*-Legierungen mit den Daten von N. W. Taylor. Abweichung vom Raoultschen Gesetz. Die Verdampfungswärmen der flüchtigen Metallkomponente. Mischungswärmen. Zusammenfassung.

Einleitung.

Während die Dampfspannungen niedrigsiedender Gemische oft Gegenstand eingehender Untersuchungen waren, liessen sich in der Literatur beinahe keinerlei Angaben über die Dampfdrucke höhersiedender Gemische[1]) und Legierungen ausfindig machen. Von den Legierungen waren bisher auch nur die Amalgame Gegenstand eingehender systematischer Untersuchungen[2]), wobei der Dampfdruck der Amalgame verschiedener Konzentration bei einer Temperatur (meistens gegen 300° C) bestimmt wurde. Ferner wurden von Egerton und Raleigh[3]) die Dampfdrucke von Zink und Cadmium in einigen Zink-Cadmiumlegierungen bei tiefer Temperatur im Hochvakuum bestimmt. Der Gegenstand vorliegender Arbeit soll nun der sein, die experimentelle Versuchsbasis für Metallegierungen nach höheren Temperaturen hin auszubauen. Als flüchtiger Bestandteil wurde zu den

[1]) Über die Dampfspannungen geschmolzener Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bei höheren Temperaturen ist in jüngster Zeit eine mit der vorliegenden Arbeit eng zusammenhängende von K. Jellinek und A. Golubowski (Z. physikal. Ch. (A) **147**, 461. 1930) erschienen. [2]) Betreffs Literatur sei verwiesen auf N. W. Taylor, J. Am. chem. Soc. **45**, 2865. 1923, Anm. 2, sowie auf J. H. Hildebrand, Solubility. Chemical Catalog Co., New York 1924. Von neueren Arbeiten seien nur erwähnt Th. W. Richards, J. Am. chem. Soc. **41**, 1732. 1919. **44**, 60. 1922. Hildebrand und Eastman, J. Am. chem. Soc. **36**, 2020. 1914. **37**, 2452. 1915. Hildebrand, Foster und Beebe, J. Am. chem. Soc. **42**, 545. 1920. Bent und Hildebrand, J. Am. chem. Soc. **49**, 3131. 1927. R. W. Millar, J. Am. chem. Soc. **49**, 3003. 1927. [3]) Egerton und Raleigh, J. chem. Soc. London **123**, 3024. 1923.

Untersuchungen Cadmium bzw. Zink gewählt, während die andere Metallkomponente aus den Reihen der schwerflüchtigen Metalle genommen wurde.

Methodik.

Die meistens zu den Untersuchungen angewandte statische Methode erschien für die vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet, da sie bei der hohen Temperatur zu grosse Anforderungen an die apparative Ausgestaltung stellte; auch die von BRAUNE[1]) zu den Bestimmungen der Dampfdrucke von Zink und Cadmium nach der Strömungsmethode benutzte Apparatur konnte nicht übernommen werden, da sie Öfen mit völlig konstanter Temperatur und umfangreiche Quarzapparaturen voraussetzt.

Es war nötig aus dem Versuchsofen auf möglichst einfache Weise ein festes Kondensat zu entfernen, wozu BRAUNE (loc. cit.) einen in die heisse Zone des Ofens verlegten Quarzschliff benutzte. Da hoch erhitzte Schliffe jedoch zum Springen neigen, wurde diese Anordnung nicht verwendet. Es wurde vielmehr eine Apparatur ausgearbeitet, die eine modifizierte Mitführungsmethode benutzt und über die bereits berichtet wurde[2]).

Da zu befürchten war, dass die abgeführten Metalldämpfe eine Veränderung in der Konzentration der angewandten Legierung herbeiführen würden, bestand die Beschickung des Ofens aus mehreren Schiffchen, so dass der Wasserstoff sich stufenweise mit Metalldampf aufsättigte und das mittlere Schiffchen unverändert blieb. Die Beschickung des Ofens bestand aus etwa 100 bis 150 g Legierung. Es hat sich erwiesen, dass bei den Cadmiumlegierungen eine Temperatur von etwa 700° C nicht überschritten werden konnte, da die Verdampfung in die kalten Ofenteile bei dieser Temperatur zu gross wurde und so die Zusammensetzung der Legierungen in den Schiffchen nicht konstant gehalten werden konnte. Analysen der Beschickung des mittleren Schiffchens vor und nach den Versuchen erwiesen, dass die Veränderung der Konzentration sich bei den durchgeführten Versuchsreihen in mässigen Grenzen bewegte, so dass sie vernachlässigt werden konnte. Im ungünstigsten Falle, bei der geringsten Konzentration an Cadmium der Blei-Cadmiumlegierung, fiel der Cadmium-

---

[1]) H. BRAUNE, Z. anorg. Ch. **111**, 109. 1920. [2]) Siehe K. JELLINEK und G. A. ROSNER, Z. physikal. Ch. **143**, 51. 1929. Sowie K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. physikal. Ch. **143**, 55. 1929.

gehalt von 8·0 auf 6·0 Gewichtsproz. Dampfspannungsmessungen, die bei derselben Legierung zur Kontrolle wiederholt wurden, erwiesen, dass die Änderung in der Dampfspannung sich innerhalb der Versuchsfehlergrenze befand: statt 11·7 wurden 11·1 mm Dampfdruck bei 537° C gemessen.

Das zu Temperaturmessungen dienende Platin-Platinrhodiumthermoelement befand sich ausserhalb des Porzellanrohres im Heizrohr; die Zwischenräume zwischen dem Heiz- und Porzellanrohr wurden von beiden Seiten mit Asbestwolle verstopft. Diese Art der Einführung des Thermoelements hat sich gut bewährt, da hierbei, wie die Kontrollmessungen ergaben, zwischen den durch das Thermoelement angezeigten und im Innern des Rohres herrschenden Temperaturen höchstens ein Unterschied von etwa 2° C bestand und ein Verderben des kostbaren Thermoelements durch Berührung mit den Metalldämpfen bei Bruch der Hülle nicht zu befürchten war. Von einer Korrektur der Temperaturangaben wurde abgesehen; die in dieser Abhandlung wiedergegebenen Temperaturangaben beziehen sich auf die direkten Angaben des Thermoelements.

Das Thermoelement selbst wurde zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihen mit einem geeichten Thermoelement verglichen und ausserdem der Kochsalzschmelzpunkt (803° C) mit ihm zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihen aufgenommen. Beide Male zeigte das Thermoelement dieselbe Spannung an, so dass es zwischen den Versuchen unverändert blieb und die einmal aufgenommenen Eichkurven beibehalten wurden. Zur Messung der Spannung des Thermoelements wurde ein Zeigerpräzisionsmillivoltmeter von Siemens & Halske mit einem inneren Widerstand von 178 Ohm benutzt.

Als Auffanggefäss für das indifferente Gas diente ein mit Wasser gefüllter Messkolben von 250 bzw. 100 cm^3 Inhalt, der beinahe bis zur Marke in Wasser getaucht war, so dass der durch die Wassersäule bedingte Druckunterschied vernachlässigt werden konnte.

Als indifferentes Gas wurde Wasserstoff benutzt, der in einem Kippschen Apparat aus Zink und Salzsäure hergestellt wurde, worauf er mit Wasser, dann mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen und durch Leiten über erhitzten Platinasbest von Sauerstoff befreit wurde. Darauf wurde der Wasserstoff durch ein Kapometer geleitet, das die Strömungsgeschwindigkeit zu messen gestattete, indem es den Druckunterschied längs einer Kapillare anzeigte und gleichzeitig eine gleichmässige Bewegung des Wasserstoffstromes gewährleistete. Der

Wasserstoff wurde hierauf durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet und dem Ofen zugeführt. Die angewandten Legierungen sahen stets nach dem Herausnehmen aus dem Ofen blank aus, so dass eine Oxydation und damit eine Verkleinerung der Oberfläche durch eine Oxydschicht nicht eintreten konnte.

Im allgemeinen ist es bei der Strömungsmethode nötig, zu berücksichtigen, dass der Wasserstoff nicht vollkommen mit Dampf gesättigt ist, so dass es notwendig ist, auf die Strömungsgeschwindigkeit „Null" zu extrapolieren; bei den Metallegierungen war dies jedoch nicht nötig, da einerseits die Metalldämpfe eine grosse Diffusionsgeschwindigkeit besitzen und so eine gute Sättigung recht schnell erreicht wird, anderseits aber der Wasserstoff durch Überleiten über eine grosse Metalloberfläche gut gesättigt war, so dass die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen lag und vernachlässigt werden konnte.

Nachdem der Ofen mit der Legierung beschickt war und sämtliche Stopfen mit Picein abgedichtet waren, wurde der Ofen in der Kälte mit Wasserstoff ausgespült und dann erst die Heizung angestellt. Der Ofen blieb während des Anheizens verschlossen, wodurch eine Veränderung der Konzentration der Legierung vermieden wurde. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Ofen erst ungefähr 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen, worauf mit den Versuchen begonnen wurde.

Durch das Hineinbringen des kalten Kondensationsrohres in den heissen Ofen sank die Temperatur des Ofens (durch das Thermoelement angezeigt) um etwa 3° C. Es konnte nun nicht bis zum völligen Temperaturausgleich gewartet werden, da der über dem mittleren Schiffchen austretende Wasserstoff zu grosse Veränderungen in der Konzentration des wichtigsten, mittleren Schiffchens bedingen würde, vielmehr wurde zwischen den Versuchen nur etwa 5 Minuten gewartet, wobei die auftretenden Temperaturunterschiede durch verstärkte Heizung ausgeglichen wurden.

Versuchsresultate.

a) Cadmiumlegierungen.

Zu den Legierungen wurden chemisch reinste Metalle verwendet. In einem Vorversuch zur Prüfung der Eignung der Apparatur wurde die Dampfspannung von reinem Cadmium gemessen, wobei die Dampf-

spannung des Cadmiums bei 567° C zu 48·2 mm *Hg* in guter Übereinstimmung mit BRAUNE (loc. cit., 47·6 mm *Hg*) gefunden wurde.

Die Bestimmung des Cadmiumkondensats wurde folgendermassen durchgeführt: Nach dem Erkalten des Kondensationsrohres wurde es von aussen von den abgeschiedenen Metalltröpfchen durch Abkratzen gesäubert, worauf das im Innern kondensierte Destillat mit Salpetersäure herausgelöst, die Lösung verdampft, geglüht und als Cadmiumoxyd gewogen wurde.

Die Berechnung der Resultate erfolgte unter Annahme der Gültigkeit des AVOGADROschen Gesetzes für den Metalldampf bei gegebener Temperatur. Es errechnet sich dann die Dampfspannung des Metalls aus der übergeführten Cadmiummenge nach der Formel

$$p_{\text{mm } Hg} = \frac{760 \cdot Cd}{H_2 + Cd},$$

wo *Cd* die Anzahl übergeführter Mole Cadmium und H_2 die Anzahl Mole darüber geleiteten Wasserstoffs bedeutet.

Blei-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm der Legierungen Blei-Cadmium nach A. STOFFEL[1]) zeigt eine unbegrenzte Mischbarkeit in der flüssigen Phase. Oberhalb 320° C sind die Mischungen aller Molprozente homogene Flüssigkeiten. Das Schmelzdiagramm zeigt keine Verbindung von *Pb* und *Cd* an.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile unter einer Paraffindecke und Mischen mit einem Glasstab hergestellt, worauf sie in Glasröhrchen hochgesaugt und so zu Stangen geformt wurden, die nach Entfernung des Paraffins und der Glassplitter bequem in die Schiffchen gefüllt werden konnten.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen der Legierungen in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Bleies als Bleisuperoxyd. Von einer Bestimmung des Cadmiums wurde abgesehen, da Kontrollbestimmungen die Zuverlässigkeit dieser Bestimmung sicherten.

Die Versuche sind in der wiedergegebenen Reihenfolge erfolgt. Die letzten drei Versuche wurden zwecks Feststellung des Einflusses, den eine Veränderung in der Konzentration der Legierung während der Versuchszeit auf die Dampfspannung haben könnte, gemacht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[1]) A. STOFFEL, Z. anorg. Ch. **53**, 141. 1907.

Tabelle 1. Versuchstabelle Blei-Cadmium.

Temp. °C	Dauer Min.	Volum cm^3 H_2 Norm. B.	mg *CdO*	Volumprozent *Cd*-Dampf	*p* mm *Hg* *Cd*	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
574	53	229·0	61·8	4·5	34·2	34·0	38·9 Molproz. *Cd*
574	60	229·0	61·7	4·5	34·2		61·1 Molproz. *Pb*
618	66	228·9	139·5	9·63	73·1		oder
618	45	228·9	136·4	9·39	71·4	71·4	25·7 Gewichtsproz. *Cd*
618	34	228·9	134·0	9·25	70·3		74·3 Gewichtsproz. *Pb*
618	29	228·9	134·0	9·20	69·8		
685	36	91·5	157·8	23·1	175·5	176·0	
685	33	91·5	161·4	23·5	178·5		
540	60	231·7	(49·0)	(3·55)	(27·0)		62·0 Molproz. *Cd*
540	42	231·7	46·7	3·395	25·8	25·0	38·0 Molproz. *Pb*
540	39	230·6	47·0	3·43	26·05		oder
608	78	230·6	165·8	11·14	84·7		47·1 Gewichtsproz. *Cd*
608	56	235·0	173·0	11·25	85·5	85·0	52·9 Gewichtsproz. *Pb*
608	46	230·6	(161·0)	(10·82)	(82·3)		
682	37	91·7	235·2	30·9	234·7	235·0	
682	18	91·7	(249·2)	(32·4)	(246·0)		
682	20	91·7	235·3	30·9	234·7		
537	82	225·0	20·0	1·53	11·6		Zu Beginn
537	55	225·0	(19·2)	(1·465)	(11·1)	11·7	der Versuchsreihe
537	40	225·0	20·2	1·54	11·7		13·9 Molproz. *Cd*
609	33	89·2	28·5	5·26	40·0		8·07 Gewichtsproz.
609	19	89·7	(25·6)	(4·74)	(36·4)	40·0	86·1 Molproz. *Pb*
609	29	89·7	28·4	5·23	39·8		91·9 Gewichtsproz.
682	15	90·1	(62·3)	(10·75)	(81·7)		und zu Ende
682	20	90·1	57·3	9·99	75·9	76·0	der Versuchsreihe
682	28	90·1	57·4	9·98	75·9		11·0 Molproz. *Cd*
							89·0 Molproz. *Pb*
537	79	226·0	(17·9)	(1·36)	(10·4)		oder
537	53	226·0	19·2	1·46	11·1	11·1	6·02 Gewichtsproz. *Cd*
537	48	226·0	20·4	1·55	11·7		93·98 Gewichtsproz. *Pb*

Sämtliche Legierungen befanden sich bei der Versuchstemperatur in geschmolzenem Zustand. Trägt man die dekadischen Logarithmen der Dampfspannungen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ nach den erhaltenen Ergebnissen in eine Zeichnung ein, so erhält man gerade, nahezu parallele Linien.

Tabelle 2. Versuchstabelle Zinn-Cadmium.

Temp. °C	Dauer Min.	Volumen cm³ H_2 Norm. B.	mg *CdO*	Volumprozent *Cd*-Dampf	*p* mm *Hg* *Cd*	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
538	62	226·0	44·0	3·28	24·85		57·5 Gewichtsproz. *Cd*
538	35	225·0	40·3	3·03	23·0	24·0	42·5 Gewichtsproz. *Sn*
538	37	225·0	40·1	3·01	22·85		
613	33	89·8	62·9	10·92	83·0		oder
613	22	89·8	65·5	11·3	85·9	84·0	58·7 Molproz. *Cd*
613	16	89·8	61·3	10·69	81·2		41·3 Molproz. *Sn*
682	28	89·3	205·2	28·6	217·2		
682	22	89·3	211·0	29·1	221·5	220·0	
682	17	89·3	(185·2)	(26·5)	(201·0)		
539	60	223·0	31·2	2·38	18·05		38·6 Gewichtsproz. *Cd*
539	41	223·0	32·4	2·47	18·75	18·5	61·4 Gewichtsproz. *Sn*
539	34	223·0	(30·0)	(2·29)	(17·4)		
611	33	90·1	(46·5)	(8·25)	(62·6)		oder
611	22	90·1	43·5	7·76	58·8	58·0	39·4 Molproz. *Cd*
611	22	92·3	43·3	7·56	57·5		60·6 Molproz. *Sn*
683	23	89·3	(120·8)	(19·1)	(144·7)		
683	28	88·8	123·6	19·51	148·2	150·0	
683	28	88·8	126·6	19·9	151·2		
506	63	227·0	16·4	1·24	9·45		
506	52	223·0	15·7	1·22	9·25	9·5	
506	54	223·0	15·6	1·205	9·16		
536	62	223·0	26·3	2·10	15·35		
536	40	223·0	28·4	2·18	16·52	16·5	
536	49	223·0	26·8	2·05	15·6		
557	48	224·0	(38·0)	(2·87)	(21·8)	—	
557	33	224·0	(37·6)	(2·84)	(21·4)		
680	32	89·0	(49·7)	(8·87)	(67·4)		10·3 Gewichtsproz. *Cd*
680	40	89·0	46·8	8·39	63·7	64·0	89·7 Gewichtsproz. *Sn*
680	38	89·0	46·8	8·39	63·7		
534	44	223·5	13·5	1·04	7·92	7·7	oder
534	46	223·5	13·0	1·005	7·64		10·8 Molproz. *Cd*
611	51	226·0	39·0	2·94	22·5		89·2 Molproz. *Sn*
611	45	226·0	39·8	2·98	22·6	22·5	
611	53	226·0	(37·2)	(2·78)	(21·2)		

Zinn-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Zinn-Cadmium ist nach A. Stoffel (loc. cit.) dem des Blei-Cadmiums analog. Oberhalb 320° C bilden die beiden Metalle in allen Molverhältnissen homogene flüssige Mischungen. Das Schmelzdiagramm zeigt keine Verbindung von *Sn* und *Cd* an.

Die Legierungen wurden in derselben Weise wie bei Blei-Cadmium hergestellt.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Lösen in konzentrierter Salpetersäure und Wägen des abgeschiedenen Zinndioxyds. Das geglühte Zinndioxyd sah nur schwach gelb aus, und da gute Übereinstimmung zwischen der Einwaage und Analyse bestand, wurde das Zinndioxyd nicht weiter gereinigt. Ein Abbrand des Cadmiums während des Schmelzens war infolge der geringen Schmelztemperatur der Legierungen nicht zu befürchten, um so mehr, als das Schmelzen unter Paraffindecke erfolgte.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei der Versuchstemperatur befanden sich sämtliche Legierungen im geschmolzenen Zustand. Die Abhängigkeit der Logarithmen der Dampfspannungen von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ ergibt sich wieder als eine geradlinige.

Kupfer-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Kupfer-Cadmium (Fig. 1) nach R. Sahmen[1]) zeigt eine bei 564° C schmelzende Verbindung Cu_2Cd_3, sowie eine bis 552° C beständige Verbindung Cu_2Cd. Oberhalb 552° C und bei etwa 42 Molproz. Cadmium und weniger besteht eine Schmelze von Kupfer + Cadmium neben nicht geschmolzenem Kupfer. Die Aufnahmefähigkeit des Cadmiums an Kupfer ist daher nur eine beschränkte, und es existiert eine ausgedehnte Mischungslücke. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist dann bei bestimmtem t durch die Begrenzungslinie (Fig. 1) gegeben. Den Zustand der kondensierten Phase in den in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchen ersieht man aus dem Schmelzdiagramm (Fig. 1), wo die in Tabelle 3 verzeichneten Versuchspunkte als Kreise eingezeichnet sind.

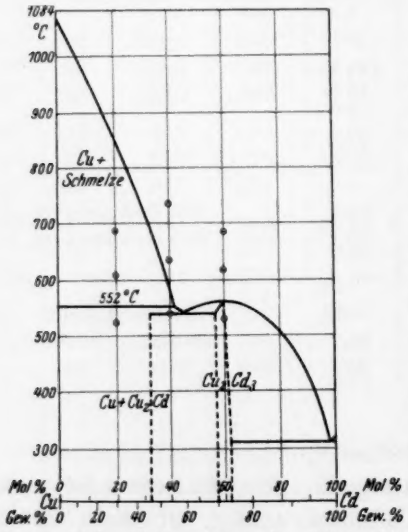

Fig. 1. Schmelzdiagramm Cu-Cd nach R. Sahmen. Z. anorg. Ch. **49**, 305. 1906.

[1]) R. Sahmen, Z. anorg. Ch. **49**, 305. 1906.

Tabelle 3. Versuchstabelle Kupfer-Cadmium.

Temp. °C	Dauer Min.	Volumen cm³ H_2 Norm. B.	mg *CdO*	Volumprozent *Cd*-Dampf	*p* mm *Hg* *Cd*	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
543	49	230·0	31·9	2·36	17·95		40·4 Molproz. *Cd*
543	53	230·0	33·9	2·50	19·0	18·0	59·6 Molproz. *Cu*
543	55	230·0	30·0	2·23	16·9		
							oder
637	28	92·0	61·3	10·4	79·0		
637	22	92·0	60·6	10·3	78·5	79·0	53·8 Gewichtsproz. *Cd*
637	24	92·0	(56·5)	(9·56)	(73·5)		46·2 Gewichtsproz. *Cu*
730	33	92·0	282·5	34·8	265·0		
730	24	92·0	263·1	33·0	250·0	250·0	
730	20	92·0	(246·0)	(31·8)	242·0		
634	22	90·4	55·1	9·6	73·0		39·3 Molproz. *Cd*
634	22	90·4	55·0	9·6	72·9	73·0	60·7 Molproz. *Cu*
634	25	90·4	54·8	9·57	72·7		
							oder
728	27	90·9	(259·5)	(33·2)	(252·5)		
728	19	65·8	(191·6)	(33·6)	(255·0)	24·00	52·8 Gewichtsproz. *Cd*
728	29	90·4	229·5	30·6	233·0		47·2 Gewichtsproz. *Cu*
728	27	90·4	239·0	31·6	240·0		
532	57	222·5	39·8	3·03	23·0		58·5 Molproz. *Cd*
532	60	221·5	41·1	3·13	23·8	23·8	41·5 Molproz. *Cu*
532	62	221·5	44·0	3·35	25·4		
							oder
618	27	89·0	74·1	12·7	96·5		
618	19	89·0	74·6	12·72	96·7	96·5	70·9 Gewichtsproz. *Cd*
618	24	89·0	74·0	12·65	96·3		29·1 Gewichtsproz. *Cu*
679	20	89·5	200·7	28·1	212·5		
679	33	89·5	200·8	28·1	212·5	212·0	
679	30	89·0	205·2	28·7	218·0		
534	54	220·5	30·8	2·37	18·0		21·75 Molproz. *Cd*
534	61	220·5	30·5	2·36	17·9	17·5	78·25 Molproz. *Cu*
534	46	220·5	29·5	2·29	17.3		
							oder
608	18	88·7	40·3	7·35	55·8		
608	23	88·7	(42·6)	(7·72)	(58·6)	55·8	32·6 Gewichtsproz. *Cd*
608	20	88·7	39·6	7·25	55·0		67·4 Gewichtsproz. *Cu*
680	22	88·7	100·4	16·47	125·0		
680	26	88·7	101·7	16·65	126·0	126·0	
680	24	88·7	103·0	16·85	127·8		

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Zusammenschmelzen der Metalle unter einer Decke von Natrium- und Kaliumchlorid im Wärmeschutzofen derart, dass zuerst das Kochsalz geschmolzen wurde, worauf dann nach und nach abwechselnd Kupfer und Cadmiumstücke eingetragen wurden. Nachdem dann die Schmelze gut mit einem berussten Eisenstab durchgerührt wurde, wurde sie noch einige Zeit im Schmelzfluss belassen, erkalten gelassen und im

Mörser gepulvert. Lediglich die kupferreichste Legierung musste auf der Drehbank zerkleinert werden, worauf auch sie im Mörser zerrieben werden konnte.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen einer abgewogenen Menge in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer schwach sauren Lösung. Nach jeder Bestimmung wurde das Elektrat mit Ammoniak auf etwaiges nicht ausgeschiedenes Kupfer geprüft und auch das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer nach Lösen in Salpetersäure durch Versetzen mit Ammoniak, Cyankali und Ammoniumsulfid auf etwa abgeschiedenes Cadmium geprüft. Es ist in keinem Falle vorgekommen, dass das Kupfer cadmiumhaltig war.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

b) Zinklegierungen.

Zink-Kupfer.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Kupfer-Zink (siehe Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN) zeigt eine grosse Reichhaltigkeit.

Trotz seiner grossen technischen Wichtigkeit ist das Metallpaar Zink-Kupfer nur wenig in bezug auf seine Flüchtigkeit untersucht worden.

L. GUILLET und M. BALLAY[1]) untersuchten die Verflüchtigung des Messings in einer oxydierenden, reduzierenden und indifferenten Gasatmosphäre, indem sie gleiche Volumina Gas mit der gleichen Geschwindigkeit über gleich geformte Stückchen Messing bei gleicher Temperatur streichen liessen und die Gewichtsabnahme feststellten. Leider finden sich in der Arbeit keinerlei Angaben über die Volumina und Zeiten, so dass es schwer fällt, aus diesen Daten etwas über den Dampfdruck zu ermitteln. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass die Dampfspannung bei 800° C rasch zunimmt, wenn der Zinkgehalt von 38 auf 43 % ansteigt. Diese Angaben stehen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, indem eine starke Zunahme der Dampfspannung in der angegebenen Konzentration gemessen werden konnte, trotzdem festgestellt wurde, dass die Zunahme sich nicht nur auf die angegebene Konzentration beschränkt, sondern bis zu etwa 60 % Zink anhält.

C. A. HANSEN[2]) erwähnt in seiner Arbeit „Electric melting of copper and brass" seine unveröffentlichten Arbeiten, den Dampfdruck

[1]) L. GUILLET und M. BALLAY, C. r. **175**, 1075. 1922. [2]) C. A. HANSEN, Trans. Am. Inst. Metals **6**, 111. 1913.

von Messing betreffend, ohne genauere Angaben über die Messmethoden zu geben.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen im Wärmeschutzofen unter einer Decke von Natrium- und Kaliumchlorid und Rühren mit einem Porzellan- bzw. berussten Eisenstab hergestellt, worauf dann die erhaltenen Reguli auf der Drehbank abgedreht wurden. Um eine möglichst grosse Menge der Legierung anwenden zu können, wurden die groben Drehspäne direkt ohne Benutzung von Schiffchen in das Porzellanrohr gefüllt. Ein an einem Ende frei gelassener Kanal über den Spänen gestattete die Einführung des Kondensationsrohres. Die zinkreichste Legierung konnte im Mörser zerkleinert werden, worauf sie wie üblich in den Ofen gebracht wurde.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus schwach saurer Lösung.

Das Kondensat wurde zur Analyse in einem angewärmten Gemisch von Salz- und Salpetersäure gelöst und darauf nach genauer Neutralisation nach Jellinek und Krebs[1]) mit Natriumsulfid und Methylrot als Indicator in der Siedehitze titriert. Die Natriumsulfidlösung wurde hergestellt durch Sättigen einer etwa 8 norm. Natriumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff, Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff und Versetzen mit der genau äquivalenten Menge Natronlauge. Darauf wurde die Lösung auf etwa $^1/_{10}$ norm. verdünnt und unter Wasserstoff aufbewahrt. Die Einstellung der Lösung erfolgte durch Titration einer bekannten Zinklösung. Der Faktor der Lösung wurde öfters nachgeprüft. Bis zur Beendigung der Versuchsreihe konnte keine Veränderung des Faktors der Lösung festgestellt werden.

1 cm^3 Natriumsulfidlösung = 0·00383 g *Zn*.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Legierungen waren sämtlich im festen Zustand.

Die Abhängigkeit der Logarithmen der Dampfspannungen von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ ergibt sich wieder als eine geradlinige.

Nach Mitteilung der Experimentaldaten sei jetzt noch eine kurze Betrachtung den Fehlermöglichkeiten gewidmet. Die Fehler, die eine nennenswerte Rolle spielen könnten, sind die folgenden: Ungenauig-

[1]) Jellinek und Krebs, Z. anorg. Ch. **130**, 263. 1923.

Tabelle 4.

Versuchstabelle Zink-Kupfer.

Temp. °C	Dauer Min.	Volumen cm³ H_2 Norm. B.	cm³ Na_2S	Volumprozent *Zn*-Dampf	p mm *Hg* *Zn*	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
632	55	220·0	1·00	0·59	4·48		45·3 Molproz. *Zn*
632	46	220·0	1·00	0·59	4·48	4·2	54·7 Molproz. *Cu*
632	46	220·0	0·9	0·53	4·04		
							oder
725	20	87·5	1·8	2·62	19·9		
725	20	87·5	1·8	2·62	19·9	19·7	46·0 Gewichtsproz. *Zn*
725	20	87·5	1·78	2·58	19·6		54·0 Gewichtsproz. *Cu*
816	17	88·0	(7·07)	(9·46)	(71·8)		
816	21	88·0	6·15	8·35	63·4	66·0	
816	22	88·0	6·30	8·53	64·8		
634	48	224·0	0·23	0·134	1·15	1·15	20·7 Molproz. *Zn*
634	49	224·0	0·23	0·134	1·15		79·3 Molproz. *Cu*
727	52	224·0	0·97	0·56	4·26	4·2	
727	48	224·0	0·95	0·552	4·17		oder
818	20	89·5	1·62	2·3	17·5	17·5	21·1 Gewichtsproz. *Zn*
818	17	89·5	1·55	2·2	16·7		78·9 Gewichtsproz. *Cu*
612	48	223·0	1·78	1·04	7·90	7·6	60·4 Molproz. *Zn*
612	51	223·0	1·70	9·9	7·52		39·6 Molproz. *Cu*
709	23	90·0	4·1	5·62	42·6	42·0	
709	25	90·0	4·0	5·51	41·9		oder
780	25	90·0	15·0	17·95	136·2	136·0	61·2 Gewichtsproz. *Zn*
780	25	90·0	14·9	17·85	135·8		38·8 Gewichtsproz. *Cu*
606	50	224·0	1·60	0·93	7·06	7·1	
636	48	226·0	2·9	1·66	12·6		
636	44	226·0	2·87	1·66	12·6	12·6	
636	44	222·0	2·8	1·64	12·4		
817	26	89·2	25·4	27·2	206·0	203·0	
817	17	89·2	24·9	26·7	202·5		

keit in der absoluten Bestimmung der Temperatur, Temperaturschwankungen während der Versuche, Ungenauigkeit in der analytischen Bestimmung des Kondensats und der Zusammensetzung der Legierung, Ungenauigkeit in der gasvolumetrischen Bestimmung, endlich nicht vollständige Sättigung des Wasserstoffs mit Metalldampf. Bei weitem die grösste Fehlerquelle ist die Schwankung der Temperatur während eines Versuchs ($\pm 3°$ C). Dies bedeutet in der Gegend von 550° C im Dampfdruck z. B. des *Cd* eine Schwankung von $\pm 5\,\%$, daneben kommen die anderen oben angeführten Fehlerquellen nicht mehr in Betracht.

Die Aktivitäten der flüchtigen Metallkomponente.

Um das in dem vorhergehenden Abschnitt mitgeteilte Versuchsmaterial theoretisch besser zu durchschauen, ist es zweckmässig, die Isothermen der Aktivitäten der flüchtigen Metallkomponente zu berechnen bzw. zu zeichnen. Die Aktivität, die so ausserordentlich praktische und wichtige, von G. N. Lewis in die Wissenschaft eingeführte thermodynamische Funktion, ist für die flüchtige Metallkomponente durch den Quotienten $\frac{p}{p_0}$ gegeben, wo p ihr Dampfdruck über der Legierung und p_0 ihr Dampfdruck im reinen Zustand bei derselben Temperatur ist. Dies gilt so lange, als der Metalldampf als ideales Gas angesehen werden kann.

Zwecks Berechnung der Aktivitäten wurden aus den Kurven $\log p, \frac{1}{T}$ für eine herausgegriffene Temperatur t die Dampfdrucke bei verschiedenen Konzentrationen der Metallegierung abgelesen und die p-Werte durch den zu t gehörigen Dampfdruck p_0 des reinen *Cd* oder *Zn* nach Braune (loc. cit.) dividiert. Dies wurde für eine Reihe von Temperaturen getan. Die Zahlendaten sind in den Tabellen 5 und 6 verzeichnet.

Tabelle 5.

Aktivitätskoeffizienten des *Cd*.

N_1	*Pb-Cd*							
	$t = 544°$ C		$t = 572°$ C		$t = 617°$ C		$t = 687°$ C	
	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0·62	0·907—1	0·806	0·905—1	0·804	0·897—1	0·788	0·890—1	0·766
0·389	0·807—1	0·641	0·802—1	0·634	0·795—1	0·624	0·782—1	0·606
0·125	0·575—1	0·376	0·55—1	0·354	0·505—1	0·318	0·452—1	0·283

N_1	*Sn-Cd*							
	$t = 544°$ C		$t = 585°$ C		$t = 617°$ C		$t = 687°$ C	
	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0·587	0·927—1	0·850	0·920—1	0·832	0·915—1	0·822	0·905—1	0·809
0·386	0·777—1	0·598	0·772—1	0·593	0·770—1	0·588	0·760—1	0·575
0·108	0·442—1	0·277	0·410—1	0·257	0·390—1	0·245	0·352—1	0·225

Tabelle 5 (Fortsetzung).

N_1	*Cu-Cd*					
	$t = 585°$ C		$t = 617°$ C		$t = 687°$ C	
	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0·585	0·930—1	0·851	0·925—1	0·842	0·920—1	0·832
0·404	0·742—1	0·552	0·727—1	0·533	0·705—1	0·507

Tabelle 6. Aktivitätskoeffizient des Zinks.

N_1	*Cu-Zn*							
	$t = 604°$ C		$t = 653°$ C		$t = 727°$ C		$t = 802°$ C	
	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0·604	0·886—1	0·768	0·885—1	0·766	0·884—1	0·765	0·882	0·762
0·453	0·435—1	0·272	0·420—1	0·263	0·400—1	0·252	0·390	0·245
0·207	0·666—2	0·0464	0·695—2	0·0495	0·740—2	0·055	0·770—2	0·059

Die Zahlendaten sind in den Fig. 2 bis 8 graphisch dargestellt. Als Abszissen sind die Molenbrüche N_1 der flüchtigen Metallkomponente in der Legierung, als Ordinaten ihre Aktivitäten aufgetragen. In jeder Figur ist auch eine vom Koordinatenursprung zum Punkt $x = 1$, $y = 1$ aufsteigende Gerade gezeichnet. Sie würde die Isotherme der Aktivität darstellen, wenn die Legierung das RAOULTsche Gesetz befolgte, d. h. eine ideale Lösung darstellte. Das RAOULTsche Gesetz besagt ja nichts anderes, als dass der Dampfdruck p_0 der reinen flüchtigen Metallkomponente durch Auflösen von kleinen Mengen des zweiten Metalls in den kleineren Dampfdruck p verwandelt wird, wobei gilt:

$$p = p_0 \cdot N_1,$$

wo N_1 der Molenbruch des flüchtigen Metalls ist[1]). Das RAOULTsche Gesetz folgt mit thermodynamischer Notwendigkeit aus der VAN 'T HOFFschen Gleichung eines verdünnt gelösten Stoffes[2]). Da man letztere aus kinetischen Gründen für alle verdünnten Lösungen als richtig ansehen muss, gilt auch das RAOULTsche Gesetz für alle verdünnten Lösungen. Es gilt also für diesen Bereich:

$$\frac{p}{p_0} = a_1 = N_1.$$

[1]) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 781. [2]) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 714.

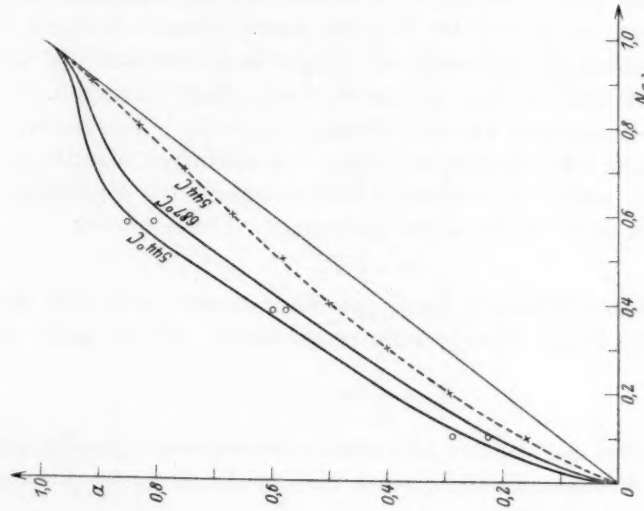

Fig. 3. Aktivitätskoeffizient des *Cd* in *Sn*-*Cd*-Legierungen.
× Werte von N. W. Taylor bei 544° C.

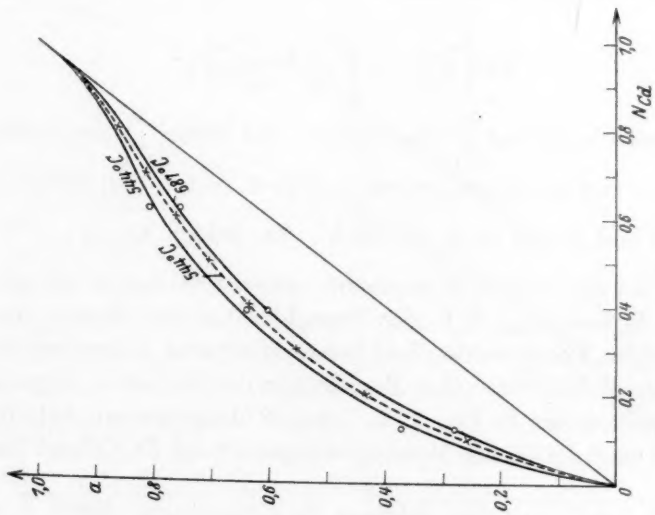

Fig. 2. Aktivitätskoeffizient des *Cd* in *Pb*-*Cd*-Legierungen.
× Werte von N. W. Taylor bei 544° C.

Würde das RAOULTsche Gesetz für alle Konzentrationen und Temperaturen gelten, so wären die Isothermen der Aktivität bei allen Temperaturen mit der in den Figuren eingezeichneten Geraden identisch. Jedenfalls aber müssen alle Aktivitätsisothermen die Gerade des RAOULTschen Gesetzes an ihrem oberen Ende tangieren.

Des weiteren folgt aus der Gültigkeit der VAN 'T HOFFschen Gleichung für eine sehr verdünnte Lösung des flüchtigen Metalls in dem zweiten mit thermodynamischer Notwendigkeit die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes für diese Lösungen[1]). Dieses lautet:

$$p = kN_1,$$

d. h. der Dampfdruck der flüchtigen Komponente geht dem Molenbruch der flüchtigen Komponente proportional. Es gilt daher auch:

$$a_1 = \frac{p}{p_0} = k'N_1,$$

d. h. der untere Anfang der Aktivitätsisotherme muss geradlinig sein.

Durch diese Gesetzmässigkeiten wird das Zeichnen der Aktivitätsisothermen erleichtert.

Aus der Aktivitätsisotherme der flüchtigen Komponente wäre auch leicht die Aktivitätsisotherme der nichtflüchtigen Komponente zu berechnen. Es gilt ja einfach für die mit dem Index 2 versehene zweite nichtflüchtige Komponente[2]):

$$\log\left(\frac{a_2}{N_2}\right) = -\int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2}\, d\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right).$$

Man braucht nur $\log \frac{a_1}{N_1}$ als Abszissen, die Werte $\frac{N_1}{N_2}$ als Ordinaten aufzutragen und graphisch zwischen $N_1 = 0$ und N_1 zu integrieren, um $\log \frac{a_2}{N_2}$ und damit a_2 zu ermitteln. Da jedoch aus $a_2 = \frac{p_2}{p_{2\cdot 0}}$ die Dampfdrucke der zweiten Komponente wegen Unkenntnis des ausserordentlich kleinen $p_{2\cdot 0}$, d. h. des Dampfdruckes der zweiten reinen, nichtflüchtigen Komponente nicht berechenbar sind, haben wir in der vorliegenden Arbeit von einer Berechnung der Grösse a_2 abgesehen.

Der Verlauf der in Fig. 2, 3, 7 und 8 dargestellten Aktivitätsisothermen zeigt ein bei den Metallegierungen *Pb-Cd*, *Zn-Cd* und *Cu-Cd*

[1]) Siehe z. B. K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 765. [2]) Siehe LEWIS und RANDALL, Thermodynamik, S. 229; auch K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 549.

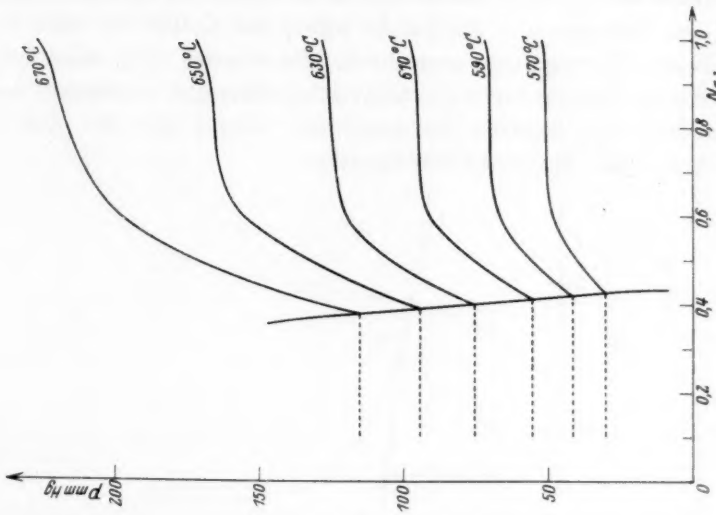

Fig. 5. Kupfer-Cadmium. Isothermen.

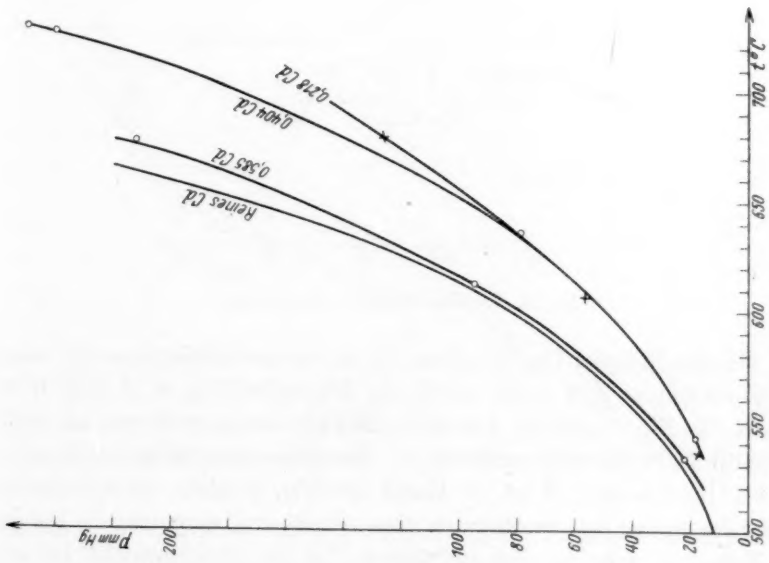

Fig. 4. Kupfer-Cadmium.

ähnliches Bild. Bei diesen Beispielen liegen die Aktivitätsisothermen oberhalb der das RAOULTsche Gesetz darstellenden Geraden. Ihr Verlauf am Anfangs- und Endpunkt wurde auf Grund der oben durchgeführten Überlegungen gezeichnet. Es erweist sich, dass bei verschiedenen Temperaturen die Aktivitätsisothermen annähernd parallel verlaufen. Bei höheren Temperaturen nähern sich die Aktivitätsisothermen der RAOULTschen Geraden.

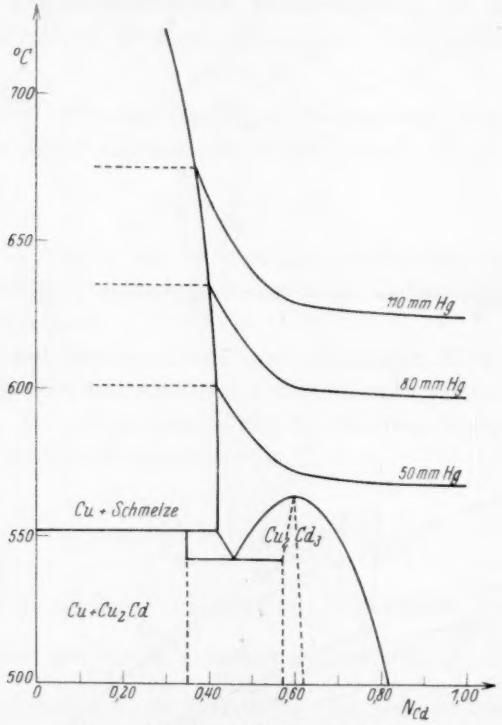

Fig. 6. Kupfer-Cadmium. Isobaren.

Da das Beispiel *Cu-Cd* schon ein etwas komplizierteres ist, seien die Verhältnisse erst noch durch die folgenden Fig. 4, 5 und 6 erläutert. In Fig. 4 sind als Abszissen die Celsiustemperaturen, als Ordinaten die Dampfdrucke aufgetragen. Das Zusammenfallen der Kurven für 0·22 und 0·404 *Cd* ist an Hand der Fig. 5 leicht verständlich[1]). In ihr ist ausser den Isothermen eine Grenzkurve eingetragen, welche die Zusammensetzung der mit festem *Cu* im Gleichgewicht befind-

[1]) Die Zahlen in Fig. 4 bedeuten Molenbrüche *Cd*.

lichen *Cd*-Schmelze für jede Temperatur angibt. Da nach Erreichen der Grenzlinie die Zusammensetzung der *Cd*-Schmelze unverändert

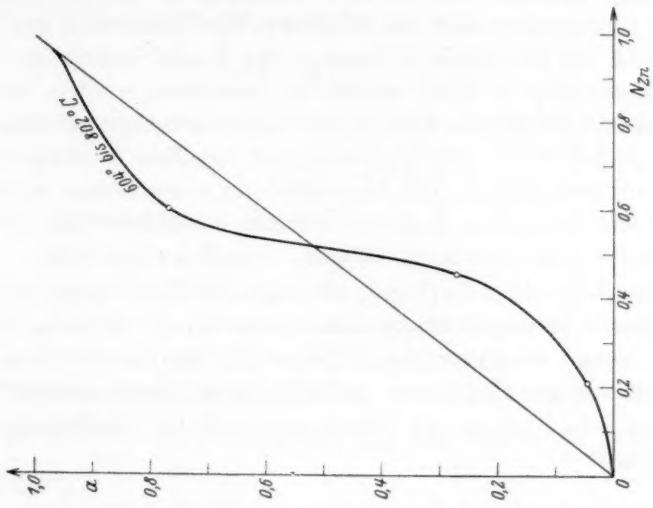

Fig. 8. Aktivitätskoeffizient des *Zn* in *Cu-Zn*-Legierungen.

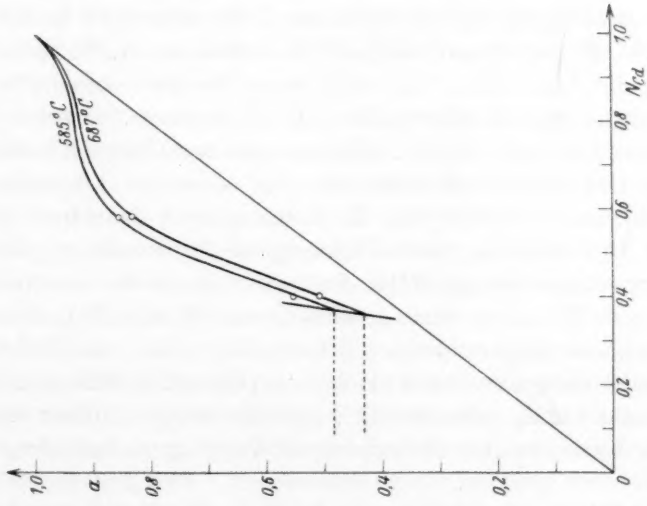

Fig. 7. Aktivitätskoeffizient des *Cd* in *Cu-Cd*-Legierungen.

bleibt, kann sich auch der Dampfdruck dieser Schmelze nicht ändern, selbst wenn die molprozentische Zusammensetzung des gesamten Systems verschieden gewählt wird.

In Fig. 6 sind noch die Isobaren gezeichnet, die ein analoges Bild wie die Isothermen darbieten.

Auf die Existenz von *Cu-Cd*-Verbindungen, die im Schmelzdiagramm nachgewiesen sind, lässt sich aus den Isothermen der Aktivitäten nicht mit Sicherheit schliessen. Bei *Cu-Cd* konnte die Aktivitätsisotherme (Fig. 7) nicht vollständig gezeichnet werden, da, wie bereits berichtet wurde, das *Cu* mit dem *Cd* nicht unbegrenzt mischbar ist und z. B. bei 687° C eine Legierung mit ungefähr 30 Molproz. *Cd* bereits an *Cd* gesättigt ist. Die Aktivitätsisothermen hätten bei dieser Legierung das Bestreben, in ihrem weiteren hypothetischen Verlauf die das RAOULTsche Gesetz darstellende Gerade zu schneiden.

Bei dem Beispiel *Cu-Zn* (Fig. 8) schneiden die Aktivitätsisothermen die RAOULTsche Gerade bei einer Zusammensetzung von etwa 52 Molproz. *Zn*. Dieses Verhalten hängt jedenfalls mit der Existenz von *Cu-Zn*-Verbindungen zusammen. Auffällig ist es, dass in diesem Falle beinahe gar kein Einfluss der Temperatur auf den Aktivitätskoeffizienten besteht.

Vergleich der Daten der *Cd-Sn*- und *Cd-Pb*-Legierungen mit den Daten von N. W. Taylor.

Nach Beendigung der vorliegenden Untersuchungen fanden wir eine bei J. H. HILDEBRAND durchgeführte Arbeit von N. W. TAYLOR[1]), in welcher die Aktivitäten von *Cd* in einer *Sn*- sowie einer *Pb*- und *Bi*-Legierung, sowie die Aktivitäten von *Zn* in einer *Cd*- sowie einer *Sn*-Legierung gemessen wurden. HILDEBRAND bzw. TAYLOR bedienten sich einer elektrischen Methode, die für wässerige Lösungen bei Zimmertemperatur bereits von T. W. RICHARDS[2]) in seiner ausgezeichneten Untersuchung über *Tl*-Amalgame Verwendung gefunden hatte. Es wurde einfach die EMK einer galvanischen Kette gemessen, welche als erste Elektrode reines geschmolzenes *Cd* (oder *Zn*), als zweite die geschmolzene Legierung des *Cd* (oder *Zn*) hatte. Als Elektrolyt diente eine Salzschmelze von 40 Molproz. *KCl* und 60 Molproz. *LiCl*, der ein wenig $CdCl_2$ (oder $ZnCl_2$) beigesetzt war. In einer solchen reversiblen Kette ist der stromliefernde Vorgang einfach der, dass

[1]) N. W. TAYLOR, Die Aktivitäten von *Zn*, *Cd*, *Sn*, *Pb* und *Bi* in ihren binären flüssigen Mischungen (J. Am. chem. Soc. **45**, 2865. 1923). Siehe auch J. H. HILDEBRAND und J. N. SHARMA, Die Aktivitäten geschmolzener Legierungen von *Tl* mit *Sn* und *Pb* (J. Am. chem. Soc. **51**, 462. 1929). [2]) T. W. RICHARDS und DANIELS, J. Am. chem. Soc. **41**, 1732. 1919.

reines *Cd* (oder *Zn*) von der einen Elektrode sich ablöst und in der Legierung sich auflöst [Konzentrationsketten bezüglich der Elektroden[1])]. Die Änderung der freien Energie für diesen Vorgang ist somit pro Grammatom *Cd* (oder *Zn*):

$$\Delta F_p = RT \ln \left(\frac{a_1}{1}\right) = RT \ln a_1,$$

da ja die Aktivität des reinen *Cd* (oder *Zn*) gleich Eins ist und somit gilt nach:

$$\Delta F_p = -2FE,$$

wo $F = 1$ Faraday und E die EMK ist:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_1} = \frac{0{\cdot}00019844\,T}{2} \log \frac{1}{a_1} \text{ Volt.}$$

Man hat also in dieser sehr genauen Methode ein Mittel, um aus dem gemessenen Wert E der EMK sogleich a_1 zu haben. Aus der Aktivität kann man Dampfspannungen natürlich nur dann berechnen, wenn in $a_1 = \frac{p_1}{p_{1\cdot0}}$ der Dampfdruck $p_{1\cdot0}$ von reinem *Cd* (oder *Zn*) bekannt ist[2]).

In Tabelle 7 bzw. Fig. 2 und 3 sind nun die von Taylor elektromotorisch gemessenen Aktivitäten von *Cd* mit den von uns aus Dampfdruckdaten ermittelten für runde Molenbrüche verglichen. Bei den *Cd-Pb*-Legierungen und den *Cd-Sn*-Legierungen sind die Isothermen von 544° C zum Vergleich gewählt.

Bei den Legierungen *Pb-Cd* ist Übereinstimmung der Aktivitäten bzw. der Dampfspannungen von etwa N_{Cd} 0·2 bis 1·0 innerhalb 5% vorhanden, was etwa den Versuchsfehlern entspricht. Der Charakter der elektromotorisch aufgenommenen Kurven ist jedenfalls derselbe wie der aus den Dampfspannungsmessungen ermittelten. Nur bei dem kleinsten Wert, d. h. der am schwierigsten messbaren, ist die Abweichung, wie zu erwarten, grösser.

Bei den *Sn-Cd*-Legierungen sind jedoch die Unterschiede zwischen den nach beiden Methoden gemessenen Aktivitäten jedenfalls so gross, dass sie die Fehlergrenze (±5%) überschreiten. Taylor findet Aktivitäten, die um etwa 20% kleiner als die aus den Dampfspannungsdaten ermittelten sind. Die Ermittlung der a-Werte aus den Dampfspannungen ist aber bezüglich der etwa möglichen Fehler durch-

[1]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 699.

[2]) Natürlich ist die elektrische Methode nur anwendbar, wenn das zweite Metall beträchtlich edler als das erste ist.

Tabelle 7.

N_{Cd}	*Pb-Cd*					N_{Cd}	*Sn-Cd*				
	Werte von N.W. Taylor bei 544° C	$t = 544°$ C		$t = 687°$ C			Werte von N.W. Taylor bei 544° C	$t = 544°$ C		$t = 687°$ C	
	a	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$		a	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$
0·0	0·000	0·000	—	0·000	—	0·0	0·000	0·000	—	0·000	—
0·1	0·255	0·305	0·485	0·240	0·380	0·1	0·16	0·26	0·415	0·21	0·322
0·2	0·430	0·460	0·362	0·405	0·306	0·2	0·29	0·40	0·301	0·35	0·244
0·3	0·555	0·580	0·286	0·520	0·239	0·3	0·40	0·52	0·239	0·46	0·186
0·4	0·635	0·665	0·221	0·615	0·188	0·4	0·50	0·63	0·198	0·57	0·154
0·5	0·705	0·735	0·168	0·690	0·140	0·5	0·58	0·75	0·176	0·69	0·140
0·6	0·760	0·790	0·120	0·750	0·098	0·6	0·67	0·85	0·151	0·79	0·120
0·7	0·815	0·830	0·076	0·805	0·060	0·7	0·75	0·91	0·114	0·88	0·100
0·8	0·865	0·870	0·036	0·850	0·026	0·8	0·83	0·93	0·065	0·91	0·056
0·9	0·920	0·920	0·010	0·915	0·008	0·9	0·91	0·95	0·024	0·93	0·014
1·0	1·000	1·000	0·00	1·000	0·00	1·0	1·000	1·000	0·00	1·000	0·00

Tabelle 8.

N_{Cd}	*Cu-Cd*				N_{Zn}	*Cu-Zn*	
	$t = 585°$ C		$t = 687°$ C			$t = 604 - 802°$ C	
	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$		a	$\log \frac{a}{N}$
0·0	0·00	—	0·00	—	0·00	0·00	—
0·1	—	—	—	—	0·1	0·02	— 0·699
0·2	—	—	—	—	0·2	0·055	— 0·561
0·3	—	—	—	—	0·3	0·095	— 0·500
0·4	0·540	0·131	0·505	0·102	0·4	0·195	— 0·312
0·5	0·750	0·176	0·700	0·146	0·5	0·42	— 0·076
0·6	0·870	0·162	0·840	0·146	0·6	0·76	0·113
0·7	0·915	0·117	0·900	0·110	0·7	0·845	0·082
0·8	0·930	0·066	0·920	0·061	0·8	0·895	0·049
0·9	0·945	0·022	0·940	0·018	0·9	0·94	0·018
1·0	1·00	0·00	1·00	0·00	1·00	1·00	0·00

sichtiger als die elektrische Methode. Bei dieser letzteren ist die Richtigkeit in erster Linie dadurch bedingt, dass die Kette möglichst reversibel arbeitet. Jede Polarisation, d. h. jeder Konzentrationsunterschied der nur in geringer Konzentration vorhandenen $Cd^{\cdot\cdot}$ verfälscht den Wert der EMK; ausserdem wird die Sicherheit der Einstellung einer Legierungselektrode prinzipiell beeinträchtigt, wenn die beiden legierten Metalle einander in der Spannungsreihe ziemlich nahe stehen. Irgendwelche Versuche, welche die Reversibilität der von

N. W. TAYLOR benutzten Ketten beweisen, sind wohl nicht gemacht worden.

In Tabelle 7 und 8 sind noch die Aktivitäten von *Cd* und *Zn* für runde Molenbrüche des flüchtigen Metalls und alle untersuchten Metallegierungen verzeichnet.

Abweichungen vom Raoultschen Gesetz.

Die Abweichungen der Aktivitätsisothermen vom RAOULTschen Gesetz kann man nach HILDEBRAND zweckmässig in der folgenden Weise veranschaulichen. Nach dem RAOULTschen Gesetz sollte gelten:

$$\frac{p_1}{p_{1\cdot 0}} = a_1 = N_1, \text{ bzw. } \frac{a_1}{N_1} = 1$$

durch das ganze Konzentrationsbereich hindurch. Es sollte $\frac{a_1}{N_1}$ der Aktivitätskoeffizient γ, also auch $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ durch das ganze Gebiet Null sein. Trägt man also $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ als Ordinaten gegen N_1 als Abszissen

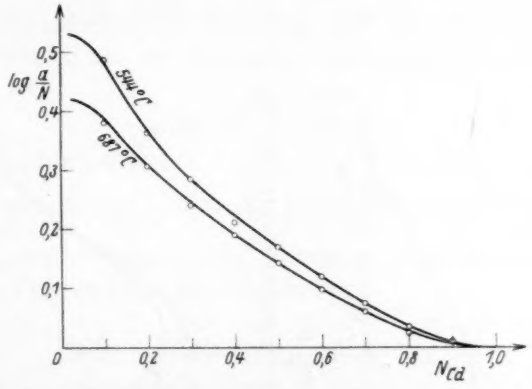

Fig. 9. Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. *Pb-Cd*.

auf, so würde bei Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes die Kurve mit der Abszissenachse zusammenfallen. Da RAOULTS Gesetz aber nur für die verdünnten Lösungen des nichtflüchtigen Metalls in dem flüchtigen gilt, muss die Kurve $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ an ihrem rechten Ende die Abszissenachse tangieren. Da ferner für verdünnte Lösungen des flüchtigen Metalls in dem nichtflüchtigen HENRYS Gesetz gilt, also:

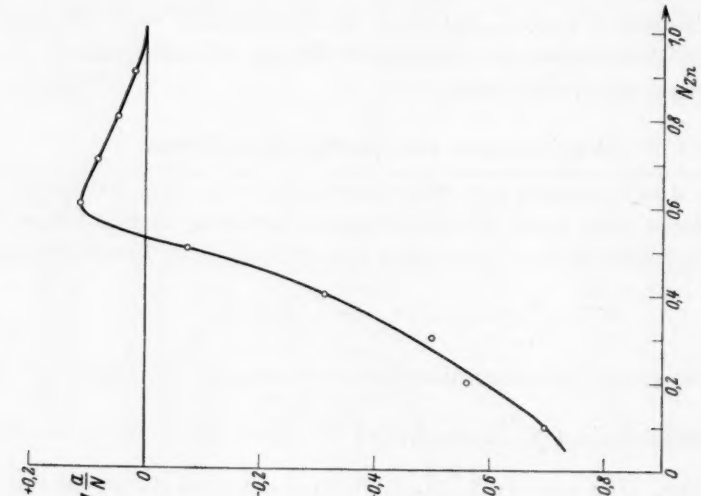

Fig. 12.
Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. *Cu-Zn.*

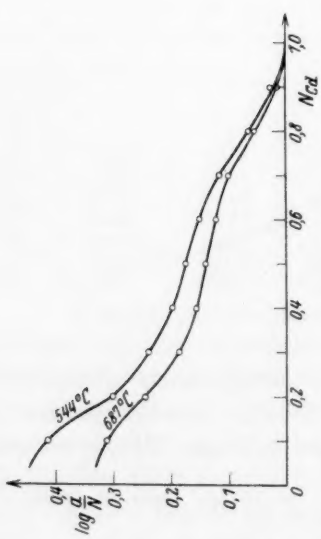

Fig. 10.
Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. *Sn-Cd.*

Fig. 11.
Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. *Cu-Cd.*

$$p_1 = kN_1, \text{ bzw. } \frac{p_1}{p_{1\cdot 0}} = a_1 = \frac{k}{p_{1\cdot 0}} N_1 = k' N_1$$

und somit:

$$\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right) = \log k' = \text{const.}$$

ist, muss das linke Ende der Kurve $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$, N_1 parallel zur Abszissenachse verlaufen.

In den Fig. 9 bis 12 sind die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz in der geschilderten Weise veranschaulicht.

Nach HILDEBRAND kann man die Grösse $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ durch eine empirische Gleichung

$$\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right) = \log \gamma_1 = \beta N_2^2$$

ausdrücken, wo β bei gegebener Temperatur eine Konstante ist, die jedoch mit T variiert und N_2 der Molenbruch des zweiten Metalls ist.

Eine kinetische Behandlung der konzentrierten Mischungen kann zur Zeit noch nicht durchgeführt werden.

Die Verdampfungswärmen der flüchtigen Metallkomponente.

Die Verdampfungswärme lässt sich, falls der Dampf dem idealen Gasgesetz gehorcht, aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel

$$\frac{\lambda}{4{\cdot}571 \cdot T^2} = \frac{d \log p}{dT},$$

wo p den Dampfdruck und T die absolute Temperatur bedeutet, berechnen. Da jedoch eine graphische Ermittelung des $\frac{d \log p}{dT}$ aus einer gegebenen Kurve zu ungenau ist, wurde aus der integrierten Form der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung:

$$\log p_1 - \log p_2 = -\frac{\lambda}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

die Verdampfungswärme berechnet.

Da die Kurven $\log p$, $\frac{1}{T}$ alle angenähert parallel laufen, dürfen die Verdampfungswärmen von *Zn* und *Cd* im reinen Zustand und in der Legierung nur wenig verschieden sein.

Mischungswärmen.

Wenn die Verdampfungswärmen des reinen *Cd* (oder *Zn*) bei jeder Temperatur genau gleich ihrer Verdampfungswärme in der Legierung wäre, so würde die Mischungswärme bei Zusatz von 1 Mol *Cd* (oder *Zn*)

Tabelle 9. Tabellen zur Verdampfungswärme des *Cd* und *Zn*

$$\lambda = -4{\cdot}571 \cdot \frac{\log p_1 - \log p_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \text{ cal.}$$

Legierung	$\log p_1$	$\log p_2$	$\frac{1}{T_1}$	$\frac{1}{T_2}$	λ cal	Mischungswärme cal
Pb-Cd 1·00	2·200	1·200	0·001092	0·001289	23·200	—
Pb-Cd 0·62	2·200	1·200	0·001071	0·001272	22·740	+ 460
Pb-Cd 0·389	2·200	1·200	0·001051	0·001253	22·620	+ 580
Pb-Cd 0·125	2·200	1·000	0·001020	0·001249	19·960	+ 3240
Sn-Cd 1·00	2·200	1·200	0·001092	0·001289	23·200	—
Sn-Cd 0·587	2·200	1·200	0·001075	0·001275	22·330	+ 870
Sn-Cd 0·386	2·200	1·200	0·001049	0·001244	(23·450)	(— 250)
Sn-Cd 0·108	1·900	0·900	0·001022	0·001239	21·060	+ 2140
Cu-Cd 1·00	2·200	1·200	0·001092	0·001289	23·200	—
Cu-Cd 0·585	2·300	1·300	0·001058	0·001258	22·330	+ 1870
Cu-Cd 0·404	2·300	1·300	0·001003	0·001222	20·870	+ 2330
Cu-Zn 1·00	2·400	0·400	0·000923	0·001248	28·120	—
Cu-Zn 0·604	2·200	0·300	0·000926	0·001244	27·300	+ 820
Cu-Zn 0·453	1·800	0·000	0·000921	0·001224	27·150	+ 970
Cu-Zn 0·207	1·200	— 0·200	0·000919	0·001130	30·330	— 2210

zu sehr viel einer Legierung gleich Null sein. Denn die gesamte Änderung des Wärmegehalts ΔW beim Vermischen könnte folgendermassen berechnet werden. Beim Verdampfen von 1 Mol *Cd* würde λ von der Umgebung absorbiert werden, beim Expandieren des idealen Dampfes von $p_{1\cdot0}$ auf p_1 über der Legierung würde keine Änderung des Wärmeinhalts auftreten, und bei der Kondensation des Dampfes zur Legierung würde wieder λ an die Umgebung abgegeben werden. Es würde somit $\Delta W = \lambda - \lambda = 0$ sein. Bei Verschiedenheit beider Verdampfungswärmen ist $\Delta W = \lambda_{1\cdot0} - \lambda_1$, wo ΔW die Mischungswärme, $\lambda_{1\cdot0}$ die Verdampfungswärme des reinen Metalls *Cd* (oder *Zn*) und λ_1 die aus der Legierung bedeutet.

Man kann aber auch die Mischungswärme ΔW aus der bekannten[1]) Gleichung

$$\Delta F_p = \Delta W + T\left(\frac{\partial \Delta F_p}{\partial T}\right)_{p, N_1}$$

berechnen, wenn man für den Mischungsvorgang die Änderung der

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 738.

freien Energie bei konstantem Druck ΔF_p bzw. deren Temperaturkoeffizienten bei konstantem p und konstanter Zusammensetzung der Legierung weiss.

Für unseren Mischungsvorgang gilt:

$$\Delta F_p = RT \ln a_1, \text{ bzw. } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{p, N_1} = R \ln a_1 + RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_{p, N_1}$$

also:

$$\Delta W = RT \ln a_1 - RT \ln a_1 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_{p, N_1} \text{ bzw. } \Delta W = - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_{p, N_1}.$$

Da man den Differentialquotienten bei konstanter Zusammensetzung der Legierung zu nehmen hat, kann man natürlich auch schreiben:

$$\Delta W = - 1{\cdot}986 \cdot 2{\cdot}303\, T^2 \left[\frac{\partial \log \left(\frac{a_1}{N_1}\right)}{\partial T}\right]_{p, N_1} \text{cal.}$$

Hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass bei Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes $\log \left(\frac{a_1}{N_1}\right) = 0$ auch $\Delta W = 0$ ist. Die Berechnung von ΔW nach obiger Gleichung ist aus den Aktivitätsisothermen leicht durchführbar.

Hat man, wie dies bei den Untersuchungen von Taylor bzw. Hildebrand der Fall war, die EMK von Metallkonzentrationsketten gemessen, so kann man die Mischungswärme auch aus der Gleichung von Gibbs-Helmholtz ausrechnen[1]).

Es gilt für 1 Mol *Cd* (oder *Zn*)

$$\Delta W = 2{\cdot}23075 \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, N_1} - E\right] \text{cal},$$

wo der Temperaturkoeffizient von E bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung der Metallegierung zu nehmen ist.

Taylor berechnete nach beiden Methoden die Mischungswärmen, welche beim Vermischen von 1 Mol *Cd* zu sehr viel der *Cd-Sn-* bzw. *Cd-Pb*-Legierungen auftreten. Die Daten sind die folgenden (Tabelle 10).

Die durch uns für die *Pb-Cd-* und *Sn-Cd*-Legierungen errechneten Mischungswärmen (Tabelle 9) zeigen geringe Unterschiede gegen die von N. W. Taylor errechneten, stimmen aber in der Grössenordnung überein. Auch bei *Cu-Cd* und *Cu-Zn* sind die Mischungswärmen nicht

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 739.

Tabelle 10.

Vergleichsdaten von N. W. Taylor (Mischungswärme in cal).

Legierung	Temperatur-intervall	Molenbruch des *Cd*										
		0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0
Pb-Cd	432 bis 572	2150	1820	1510	1220	950	720	510	300	140	50	0·0
Pb-Cd	480 „ 544	2300	1960	1620	1280	1040	800	600	410	240	70	0·0
Sn-Cd	431 „ 585	1360	1170	1000	830	650	480	320	190	100	40	0·0
Sn-Cd	483 „ 544	1470	1280	1100	920	740	560	410	270	140	40	0·0

beträchtlich[1]). Die in Tabelle 9 und 10 verzeichneten Wärmemengen werden aus der Umgebung absorbiert, und nur bei einem Beispiel von *Cu-Zn* wird eine Wärmemenge frei.

Die Mischungswärme der zweiten nichtflüchtigen Komponente konnte Taylor bzw. Hildebrand vollkommen analog wie die erste berechnen. Es ist dann auch die Mischungswärme für das Zusammenmischen zweier reiner Metalle zu einer Legierung bekannt.

Zusammenfassung.

Nach einer modifizierten Mitführungsmethode wurden:

1. Die Legierungen *Pb-Cd*, *Sn-Cd* und *Cu-Cd* in einem Temperaturintervall von etwa 500° bis 700° C und einem Konzentrationsintervall von 10 bis 60 Molproz. *Cd*, und die Legierungen *Cu-Zn* in etwa demselben Konzentrationsintervall bei Temperaturen zwischen 600° und 800° C auf ihre Dampfspannung hin untersucht.

2. Die Aktivitätskoeffizienten des *Cd* und *Zn* wurden für die untersuchten Legierungen berechnet. Die Aktivitäten von *Cd* in *Sn* und *Pb*-Legierungen wurden mit den von Taylor elektromotorisch gemessenen verglichen.

3. Es wurden die Verdampfungs- und Mischungswärmen des *Cd* und *Zn* in den untersuchten Legierungen berechnet.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, der auch an dieser Stelle gedankt sei, verwendet.

[1]) Betreffs der Mischungswärmen der geschmolzenen Metalle siehe noch A. Magnus und M. Mannheimer (Z. physikal. Ch. **121**, 267. 1926), wo direkt calorimetrisch beobachtete Mischungswärmen je zweier Metalle angegeben sind und wo die gleiche Grössenordnung festgestellt wurde.

Danzig, Analyt. Abt. d. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.
Juli 1929.

Zur Theorie konzentrierter Lösungen.

Von

M. Hoeppener und A. v. Antropoff.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 30.)

Es wird die Gültigkeit der idealen Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und deren Gemische geprüft. Für die Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit wird die Gültigkeit der Gesetze von HENRY und RAOULT und des Verteilungssatzes von NERNST für alle Konzentrationen erwiesen, wenn man die Konzentrationen der flüssigen Lösungen in Molenbrüchen angibt. Die Abweichungen sind hierbei annähernd von der gleichen Grösse, wie die Abweichungen der gesättigten Dämpfe von den idealen Gasgesetzen.

I. Die Aufgabe der Untersuchung.

Das Gesetz von RAOULT für die Dampfdrucke von Lösungen, das Gesetz von HENRY für die Abhängigkeit der Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten vom Druck und der auf eine Dampf- und eine flüssige Phase angewandte Verteilungssatz von NERNST stehen in engster Beziehung zueinander. Sie sind zunächst nur für verdünnte Lösungen aufgestellt und hauptsächlich an diesen geprüft worden. Daher war es im allgemeinen auch gleichgültig und praktisch nicht zu entscheiden, in welchen Einheiten die Konzentrationen der flüssigen Phase in die entsprechenden Gleichungen einzusetzen waren. Nur im Gesetz von RAOULT war gleich eine Bestimmung über die Angabe der Konzentration enthalten, indem die relative Dampfdruckerniedrigung gleich dem Verhältnis der Mole des gelösten Stoffes zu den Molen des Lösungsmittels gesetzt wurde. Auch diese Angabe erwies sich aber später als nicht genau.

Unsere Untersuchung wurde mit dem Zweck unternommen, durch Präzisionsmessungen festzustellen, in welchen Einheiten die Gehalte anzugeben sind, damit die angeführten Gesetze auch für grössere und möglichst alle Konzentrationen der Lösungen gelten, und zu prüfen, bis zu welchen Grenzen bzw. mit welcher Genauigkeit sie gelten. Insbesondere sollten das HENRYsche Gesetz und die Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes auf die Löslichkeit eines Gases geprüft werden. Deren Prüfung für höhere Gehalte scheiterte bisher an der Schwierigkeit, Gaslösungen von hoher Konzentration herzustellen.

Durch den Eintritt des kritischen Zustands wird sogar die Herstellung beliebig konzentrierter Gaslösungen unmöglich gemacht. Man umgeht aber diese Schwierigkeit, wenn man an der Stelle eines „Gases" einen „Dampf" benutzt, dessen Kondensat mit dem „Lösungsmittel" in allen Verhältnissen mischbar ist. Es ist dann leicht, Lösungen von 0 bis 100 % herzustellen und die Gesetze im ganzen Bereich zu prüfen. Für die Untersuchung wäre am bequemsten ein Lösungsmittel mit verschwindend kleinem Dampfdruck. Da aber ein derartiges geeignetes Lösungsmittel schwer zu finden ist, kann auch ein „Lösungsmittel" mit messbarem Dampfdruck gewählt werden. Die Untersuchung läuft dann auf die Bestimmung der totalen und partialen Dampfdrucke von Mischungen von zwei flüchtigen Komponenten hinaus. Solche Messungen liegen zwar schon vielfach vor[1])[2]). Für den vorliegenden Zweck, vor allem zur Prüfung des Verteilungssatzes war es aber erforderlich, die Druckmessungen mit Dichtebestimmungen der Dampfphasen zu verbinden. Hieraus ergibt sich dann auch die Möglichkeit, die Abweichungen der gesättigten Dämpfe von den idealen Gasgesetzen festzustellen, und diese Abweichungen mit den Abweichungen von den Gesetzen der Lösungen zu vergleichen. Auch mussten wir versuchen durch Anwendung einer statischen Methode eine grössere Genauigkeit zu erreichen, als es bei den bisher meist mit dynamischen Methoden ausgeführten Untersuchungen möglich war.

Für den vorliegenden Zweck kamen nur Stoffe in Betracht, bei denen keine, oder höchstens eine sehr geringe Assoziation und chemische Reaktion miteinander anzunehmen ist. Wir wählten zunächst das Paar Benzol—Tetrachlorkohlenstoff bei 15°. Leider war es uns nicht möglich, die Zahl der Bestimmungen zu erhöhen. Wir glauben aber, dass die Bestimmungen ausreichen, um die gestellte Aufgabe grundsätzlich zu lösen.

II. Apparatur, Ausführung der Versuche und experimentelle Resultate.

Der Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Ein Kolben A von 1·5 Liter Inhalt trägt am Halse seitlich zwei Ansätze mit Schliffen, auf die zwei Gläschen aufgesetzt werden können. Diese Gläschen nehmen zwei Ampullen auf, welche die beiden Flüssigkeiten in den erforderlichen Mengen enthalten. Durch Drehen des Hahnes H_1, dessen Küken in

[1]) J. v. Zawidzki, Z. physikal. Ch. **35**, 148. 1900. [2]) F. Dolezalek und Mitarbeiter, besonders A. Schulze, Z. physikal. Ch. **64**, 727. 1908. **71**, 197. 1910. **83**, 40, 45. 1913.

einen exzentrischen Glasstab ausläuft, können nach Evakuierung des Apparates die Spitzen der Ampullen abgebrochen werden, deren Inhalt sich in den Kolben A ergiesst. Mit Hilfe zweier Stahlkugeln, die sich im Kolben befanden, und eines Magneten konnte die Flüssigkeit gerührt werden. Durch Öffnen des Hahnes H_2 konnte der Dampf aus A in den kalibrierten Kolben B überströmen. Beide Kolben befanden sich in einem grossen Thermostaten mit Glaswänden. Durch Schliessen von H_1, Öffnen von H_3 und Kühlen des Röhrchens C mit flüssiger Luft konnte der Dampf aus B in dem Röhrchen C kondensiert und darauf das Röhrchen abgeschmolzen werden. Es war eine Reihe von

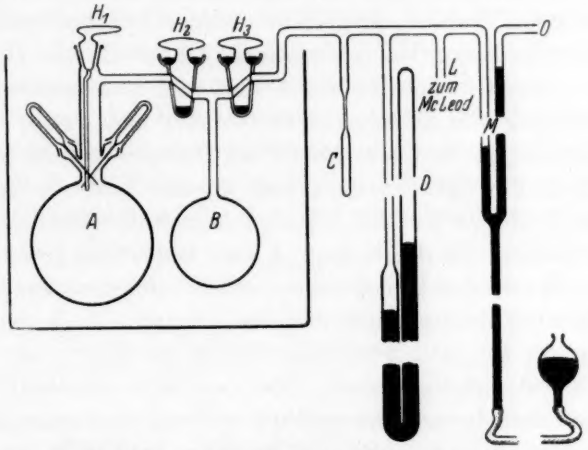

Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der Dampfdrucke, der Dichten und der Zusammensetzungen der flüssigen und der Dampfphase.

solchen Röhrchen angebracht, von denen in der Figur nur eines eingezeichnet ist. D ist ein Quecksilberdruckmesser mit 11 mm Innendurchmesser, einer auf Spiegelglas geätzten Millimeterskala davor, und einem Spiegel dahinter. Diese Anordnung gestattet ein genaueres und bequemeres Ablesen, als die übliche Spiegelglasskala hinter dem Rohr. Bei L ist ein MacLeodscher Druckmesser angeschlossen. M ist ein Quecksilberabschluss und O führt zu einem Aggregat von Quecksilberdampfpumpen mit Vorpumpe.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Die reinsten Präparate von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff von Merck wurden getrocknet und umdestilliert. Die auf 760 mm Druck umgerechneten Siedepunkte betrugen beim Benzol 80·46°, beim Tetra-

chlorkohlenstoff 76·72° (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN 80·5° bzw. 76·75°). Dann wurden die Flüssigkeiten in einer besonderen Apparatur zur Entgasung mehrmals im Vakuum mit flüssiger Luft eingefroren und wieder aufgetaut, und schliesslich in die Ampullen überdestilliert und eingeschmolzen.

Da das gewöhnliche Hahnfett von den Dämpfen der angewandten Flüssigkeiten aufgelöst wird, wurde eine Glycerin-Natrium-Schellackseife benutzt, und diese vor Berührung mit dem Wasser des Thermostaten durch Hähne mit Quecksilberabschlüssen geschützt.

Nach Einführung der Ampullen und sorgfältiger Evakuierung des Apparates wurden die Ampullen bei geschlossenem Hahn H_2 geöffnet. Es wurde mit den Stahlkugeln gerührt und der Apparat etwa 1 Stunde auf $15 \pm 0{\cdot}02°$ belassen. Dann wurden die Hähne H_2 und H_3 geöffnet, so dass der Dampf in den Kolben B und zum Druckmesser strömte. Nach Einstellung von konstanter Temperatur und Druck wurde der Druck abgelesen. Beim Überströmen des Dampfes verdampfte natürlich eine neue Flüssigkeitsmenge, und mussten sich die Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit und der Dampfdruck entsprechend ändern. Da der Kolben A aber bedeutend grösser war als der Kolben B, und das Überströmen schnell erfolgt, so kann man annehmen, dass die Zusammensetzung des Dampfes in B diejenige des ersten Dampfes ist. Der gemessene Druck entspricht dagegen dem veränderten Flüssigkeitsgemisch. Die hierdurch erforderlichen Korrekturen konnten dadurch ausgeführt werden, dass man den ersten Dampf aus B in einem Gläschen kondensierte, das Gläschen abschmolz und diesen Vorgang noch zweimal wiederholte. Dann wurden die Flüssigkeiten in den Abschmelzröhrchen gewogen und die Zusammensetzung der Gemische in den Röhrchen x_1 und x_2 und des Flüssigkeitsrestes im Kolben X' refraktometrisch bestimmt. Die ursprüngliche Zusammensetzung X des Gemisches, von dem der Dampfdruck gemessen war, in Molenbrüchen Tetrachlorkohlenstoff ergab sich dann aus der Formel:

$$X = X' + \frac{X'\left[\frac{g_2}{M_2}(V_1 - V') - \frac{g_3}{M_3}V_1\right] + \frac{g_2 x_2}{M_2}(V_1 - V') - \frac{g_3 x_3}{M_3}V_1}{(N_1 + N_2)V - \frac{g_2 V_1}{M_2} - \frac{g_1 V}{M_1}}.$$

In der Formel bedeuten: g_1, g_2 und g_3 das Gewicht des aus B kondensierten Dampfes nach dem ersten, zweiten und dritten Überströmen, x_1, x_2 und x_3, dessen Zusammensetzung in Molenbrüchen

Tetrachlorkohlenstoff, M_1, M_2 und M_3 dessen Mischmolekulargewicht. V_1 ist das Volumen von A, V' dasjenige der Apparatur, soweit sie Dampf enthält, abzüglich V_1, V ist das Volumen von B. N_1 und N_2 sind schliesslich die Flüssigkeitsmengen in den Ampullen in Molen.

Die refraktometrische Bestimmung der Zusammensetzung der Dämpfe (in kondensiertem Zustand) und der flüssigen Phase wurde in einem PULFRICHschen Refraktometer von Zeiss ausgeführt, dessen Prisma durch fliessendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Zur Aufnahme der Flüssigkeiten diente ein Doppelgefäss aus zwei Kapillaren, die auf einer Seite flachgeschliffen und aneinandergekittet waren. Das Gefäss wurde direkt auf das Prisma aufgesetzt. Die eine Kapillare wurde stets mit Benzol, die andere mit Tetrachlorkohlenstoff oder einem Gemisch gefüllt. Die Ablesung am Benzol diente zugleich zur Temperaturbestimmung.

Die Dichten der Dämpfe wurden durch Wägung des aus dem Kolben B in die Abschmelzröhrchen kondensierten Dampfes und Division durch das Volumen des Kolbens B (898·88 cm³ bei 15° und 76 mm Druck) bestimmt. Die Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Art des Systems	Druck in mm Hg p	Dichte des Dampfes g/cm³ d	Molenbruch Tetrachlorkohlenstoff im Dampf x	Molenbruch Tetrachlorkohlenstoff in fl. Phase X
1a	Benzol	59·0	$0{\cdot}0_3 25898$	0·0000	0·0000
1b	„	58·9	$0{\cdot}0_3 25901$	0·0000	0·0000
1 (Mittel aus 1a und 1b)	„	59·0	$0{\cdot}0_3 2590$	0·0000	0·0000
2	Gemisch	63·6	$0{\cdot}0_3 355$	0·2542	0·2255
3	„	67·8	$0{\cdot}0_3 453$	0·4988	0·4746
4	„	68·2	$0{\cdot}0_3 459$	0·5290	0·4930
5	„	71·7	$0{\cdot}0_3 540$	0·7992	0·7863
6a	Tetrachlorkohlenstoff	72·0	—	1·0000	1·0000
6b	„	71·8	$0{\cdot}0_3 61201$	1·0000	1·0000
6 (Mittel aus 6a und 6b)	„	71·9	$0{\cdot}0_3 6120$	1·0000	1·0000

Von allen Bestimmungen weisen die Druckbestimmungen den grössten prozentualen Fehler auf. Der Ablesefehler mit einer Lupe und bei Anwendung der beschriebenen Skala (S. 97) vor der Bürette betrug nicht mehr als $\pm 0{\cdot}2$ mm. Die Tabelle zeigt aber, dass die Abweichungen der Dampfdruckbestimmungen vom Mittel an gleichen Flüssigkeiten höchstens 0·1 mm betrugen.

Es lag noch die Gefahr eines Fehlers in der Dichtebestimmung durch Adsorption der Dämpfe an den Glaswänden vor, da die adsorbierten Dämpfe mit kondensiert und gewogen wurden. Dabei war zu befürchten, dass bei gesättigten Dämpfen dieser Betrag gross und schwer reproduzierbar sein würde, da bei den geringsten Temperaturdifferenzen sich grössere Mengen Kondensat im Kolben B hätten abscheiden können. Dass das im allgemeinen nicht der Fall war, zeigt zunächst die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den zwei in der Tabelle angegebenen Dichtewerten beim reinen Benzol. Zur Beurteilung des Einflusses der Adsorption auf die Dichtebestimmungen wurden noch zwei Dichtebestimmungen mit zwei Kolben von verschiedener Grösse (282·44 und 559·31 cm^3 Inhalt, entsprechend 226·7 und 345·8 cm^2 Oberfläche) ausgeführt[1]). Es ergaben sich hieraus Dichten von 0·00026137 und 0·00026122 bei 15°. Der grössere Wert beim kleineren Gefäss könnte auf Adsorption zurückzuführen sein. Diese ist jedoch so gering ($8{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ g/cm^2), dass sie auf die Zahlen unserer Tabelle keinen Einfluss hat. Die Werte der zuletzt beschriebenen Dichtebestimmungen sind mit den Werten der Tabelle nicht ganz vergleichbar, weil zwischen beiden Bestimmungen Jahre liegen, verschiedenes Material vorlag, und die Thermometer nicht mehr verglichen werden konnten. Beim Tetrachlorkohlenstoff, bei dem eine von zwei Dampfdichtebestimmungen verunglückte, ist eine Beeinflussung der Dichtebestimmung durch Adsorption noch weniger anzunehmen als beim Benzol, weil die gefundene Dichte des Tetrachlorkohlenstoffs im Gegensatz zum Benzol geringer ist, als die nach den Gasgesetzen berechnete. Die Annahme einer Adsorption würde eine noch geringere Dichte ergeben.

III. Theoretische Ergebnisse.

1. Die Gültigkeit der Gasgleichung $p \cdot v = R \cdot T$ und des Daltonschen Gesetzes für die reinen und die gemischten gesättigten Dämpfe.

Beim Rechnen mit gesättigten Dämpfen wird meistens die Gültigkeit der idealen Gasgesetze für diese angenommen. Tabelle 2 zeigt, wieweit das beim Benzol, beim Tetrachlorkohlenstoff und bei deren Mischungen zulässig ist. Unter R' finden wir die aus unseren Ver-

[1]) Die Kolben wurden direkt auf einer Analysenwaage von Kuhlmann, Hamburg, deren Waagebalken mit einem kleinen Spiegel ausgestattet war, gewogen. Die Ablesungen erfolgten mit einem Fernrohr mit Fadenkreuz und danebengestellter Skala. Es konnten hierdurch noch die millionstel Gramme geschätzt werden.

suchen berechneten Gaskonstanten für die Komponenten und deren Gemische, in den folgenden Kolonnen die Abweichungen vom normalen R. Die Genauigkeit der berechneten R'-Werte ist durch die Druckablesungen bedingt, deren Fehler maximal $\pm 0{\cdot}2$ mm betrug, woraus sich für R' ein maximaler Fehler von $\pm 0{\cdot}4\,\%$ ergibt. Die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen betragen also bei den reinen Komponenten bis 1 % und bei den Gemischen bis 3·5 %. Die Resultate sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2. Gültigkeit der idealen Gasgleichungen.

Nr. des Versuchs	Molenbruch CCl_4 im Dampf x	$R' \cdot 10^{-2}$	Abweichungen von R in Prozent	$R'' \cdot 10^{-2}$ aus der Mischungsregel	$(R'' - R') \cdot 10^{-2}$ (DALTON) in Prozent
1	0·0000	617	— 1·1	(617)	—
2	0·2542	605	— 3·0	620	— 2·4
3	0·4988	602	— 3·5	622	— 3·2
4	0.5290	609	— 2·4	623	— 2·2
5	0·7992	637	+ 2·1	625	+ 1·9
6	1·0000	627	+ 0·5	(627)	—

$$R = 62\,373 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm } Hg.$$

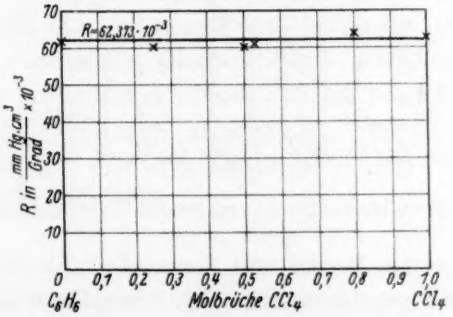

Fig. 2. Die Gaskonstante R für die gesättigten Dämpfe von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und für deren Gemische.

Zur Prüfung des DALTONschen Gesetzes haben wir die Gaskonstante der Gemische nach der Mischungsregel aus den Konstanten der Komponenten berechnet. Die Werte sind in der Tabelle 2 unter R'' eingetragen. Die folgende Kolonne gibt die Abweichungen an. In Fig. 2 erkennt man die Abweichungen vom DALTONschen Gesetz daran, dass die R-Werte der Gemische nicht auf der geraden Verbindungslinie zwischen den R'-Werten der Komponenten liegen.

2. Die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes.

Wendet man das Raoultsche Gesetz, das ursprünglich für die Dampfdruckerniedrigung einer Flüssigkeit durch die Gegenwart eines nichtflüchtigen gelösten Stoffes und für verdünnte Lösungen aufgestellt war, auf Systeme mit zwei flüchtigen Komponenten an, so erhält man für die Partialdampfdrucke beider Komponenten p_1 und p_2 bekanntlich die Gleichungen:

$$p_1 = p_{01} \frac{N_1}{N_1 + N_2} = p_{01} \cdot X$$

und

$$p_2 = p_{02} \frac{N_2}{N_1 + N_2} = p_{02} \cdot (1 - X),$$

in denen p_{01} und p_{02} die Dampfdrucke der reinen Komponenten bedeuten. Diese sind mit den Molenbrüchen der betreffenden Komponente in der flüssigen Phase multipliziert.

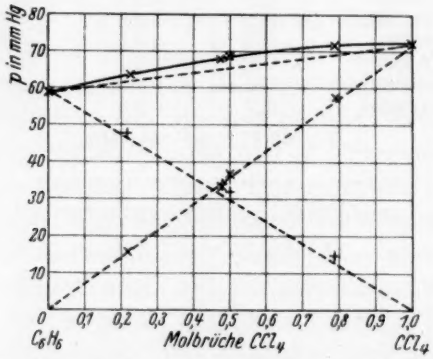

Fig. 3. Total- und Partialdampfdrucke von Benzol-Tetrachlorkohlenstoffgemischen.

Unsere Werte für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 15° sind in der Tabelle 3 angegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Eine genauere Diskussion soll im nächsten Kapitel erfolgen. Hier sei nur bemerkt, dass die Unterschiede zwischen den aus der Dampfphase nach dem Daltonschen Gesetz und aus der flüssigen Phase nach dem Raoultschen Gesetz berechneten Werte sowohl durch die Abweichungen von den Gasgesetzen in der Dampfphase, als auch vom Raoultschen Gesetz bedingt sein können. Es scheint, dass beide Abweichungen sich beim Benzol addieren und beim Tetrachlorkohlenstoff subtrahieren. Man kann sagen, dass das Raoultsche Gesetz für alle Konzentrationen annähernd ebenso genau gilt, wie die Gasgesetze für die Dampfphase.

Tabelle 3.

Nr.	Molenbruch CCl_4 (fl. Phase) X	Partialdampfdrucke CCl_4 berechnet		Differenz		Partialdampfdrucke C_6H_6 berechnet		Differenz	
		aus der Dampfphase	nach RAOULT			aus der Dampfphase	nach RAOULT		
		$p \cdot x$	$p_{01} X$	absolut	in Proz.	$p(1-x)$	$p_{02}(1-X)$	absolut	in Proz.
1	0·0000	0·00	0·00	—	—	59·0	59·0	—	—
2	0·2255	16·17	16·21	− 0·04	− 0·2	47·4	45·7	+ 1·7	+ 3·6
3	0·4746	33·8	34·1	− 0·3	− 0·9	34·0	31·0	+ 3·0	+ 9·6
4	0·4930	36·1	35·4	+ 0·7	+ 1·9	32·1	29·9	+ 2·2	+ 7·3
5	0·7863	57·3	56·5	+ 0·8	+ 1·4	14·4	12·6	+ 1·8	+ 14·3
6	1·0000	71·9	71·9	—	—	0·0	0·0	—	—

In der Fig. 3 sind auch die durch Addition der Partialdrucke nach RAOULT erhaltenen totalen Dampfdrucke in einer Kurve wiedergegeben.

3. Die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes.

Aus der Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes für alle Konzentrationen des flüchtigen „Lösungsmittels" folgt unmittelbar auch das Gesetz für die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Gases bzw. Dampfes in einer Flüssigkeit von seinem Partialdruck. Das „HENRYsche Gesetz" erhält danach die genauere Form: Der Molenbruch des gelösten Gases ist proportional seinem Partialdruck. Ebenso genau wie das RAOULTsche Gesetz muss es daher in dieser Form auch für alle Konzentrationen der flüssigen Phase von 0 bis 100% gelten. Wie die entsprechende Gleichung

$$X = \frac{1}{p_0} \cdot p$$

zeigt, sagt aber das RAOULTsche Gesetz mehr aus als das HENRYsche Gesetz, indem nach dem RAOULTschen Gesetz auch der Proportionalitätsfaktor des HENRYschen Gesetzes oder die Löslichkeit des Gases bestimmt und gleich dem reziproken Wert des Dampfdruckes des reinen kondensierten Dampfes ist[1]). Oberhalb der kritischen Temperatur der Komponente geht natürlich dieser physikalische Sinn des Faktors verloren.

Man kann das HENRY-RAOULTsche Gesetz für Dampf bzw. Gaslösungen auch so aussprechen: „Bei Druck- und Konzentrations-

[1]) F. DOLEZALEK, Z. physikal. Ch. **71**, 204. 1910.

änderungen ist das Verhältnis des Partialdruckes einer jeden Komponente zu ihrem Molenbruch in der flüssigen Phase konstant. Unterhalb der kritischen Temperatur der Komponente ist die Konstante gleich dem Dampfdruck der reinen flüssigen Komponente." Für ein System aus zwei flüchtigen Komponenten erhält man danach die zwei Gleichungen:

$$\frac{p_1}{X} = p_{01} \quad \text{und} \quad \frac{p_2}{1-X} = p_{02}.$$

Für eine genauere Untersuchung der Gültigkeit des „HENRY-RAOULTschen Gesetzes" ist diese Form die geeignetste. Die aus unserer Versuchsreihe erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 4. Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes.

Nr.	Tetrachlorkohlenstoff			Benzol		
	Molenbruch in fl. Phase X	Partialdruck / Molenbruch $\frac{p \cdot x}{X}$	Differenz vom Wert für $X=1$ in Prozent	Molenbruch in fl. Phase $1-X$	Partialdruck / Molenbruch $\frac{p(1-x)}{1-X}$	Differenz vom Wert für $(1-X)=1$ in Prozent
1	0·0000	—	—	1·0000	**59·0**	—
2	0·2255	71·7	− 0·3	0·7745	61·2	+ 3·7
3	0·4746	71·2	− 1·0	0·5254	64·7	+ 9·7
4	0·4930	73·2	+ 1·9	0·5070	63·3	+ 9·2
5	0·7863	72·9	+ 1·4	0·2137	67·4	+ 14·0
6	1·0000	**71·9**	—	0·0000	—	—

Ausserdem sind in Fig. 4 noch die aus den ZAWIDZKIschen Versuchen berechneten Werte für 50° eingetragen.

Man sieht aus unseren Kurven für 15°, dass das HENRY-RAOULTsche Gesetz für Tetrachlorkohlenstoff innerhalb der Versuchsfehler genau gültig ist. Beim Benzol sieht man dagegen einen geringen stetigen Anstieg mit abnehmender Konzentration. Dagegen scheint das Gesetz bei 50° gar nicht zu stimmen. Man kann aber leicht zeigen, dass die starken Abweichungen der Kurven vom HENRY-RAOULTschen Gesetz auf Versuchsfehlern beruhen müssen: Im allgemeinen werden die relativen Versuchsfehler gross, wenn die Konzentration einer Komponente klein ist. ZAWIDZKI erwähnt ausdrücklich (S. 141 bis 144 und 178), dass bei kleinen Konzentrationen durch seine Methode sehr grosse Fehler auftreten können. Daraus ergibt sich schon die Möglichkeit, dass z. B. der steile Anstieg seiner CCl_4-Kurve bei geringen Konzentrationen zum Teil auf Versuchsfehlern beruht. Es ist aber ein günstiger

Umstand, dass gerade in den Gebieten der geringen Konzentration, wo die Versuchsfehler gross sein können, die Gesetze von HENRY und RAOULT streng gelten müssen. Nach dem für verdünnteste Lösungen streng geltenden Gesetz von RAOULT für die Dampfdruckerniedrigung, müssen die Kurven für jede Komponente bei 100 % horizontal enden. Nach der allgemein und für alle Konzentrationen gültigen MARGULESschen Gleichung sind die Kurven für die beiden Stoffe voneinander abhängig. Durch Integration der DUHEM-MARGULESschen Gleichung erhält man verschiedene Gleichungen als mögliche Lösung. Die einfachste stellt die RAOULTsche Gleichung dar. Aber auch wenn diese nicht streng gilt, so kann man aus der nächst einfachen Gleichung: $p_1 = p_{01} X e^{K(1-X)^2}$ den Verlauf der Kurve berechnen, wobei man die Konstante K aus Messungen im mittleren Kurventeil, wo die Fehler kleiner sind, entnehmen kann[1]). Für diese Kurve ergibt sich am verdünnten Ende ein um 16 % höherer Wert als am konzentrierten Ende. Der steile Anstieg der CCl_4-Kurve bei 50° bei geringen Konzentrationen muss daher den von ZAWIDZKI angegebenen methodischen Fehlern zuzuschreiben sein. Der Schluss, den DOLEZALEK aus den Daten von ZAWIDZKI zog, dass der CCl_4 stark assoziiert sei, scheint uns danach hinfällig zu sein. Diese unsere Annahme wird dadurch bestätigt, dass man bei 15° eine bedeutend grössere Assoziation erwarten müsste. Nach unseren Ver-

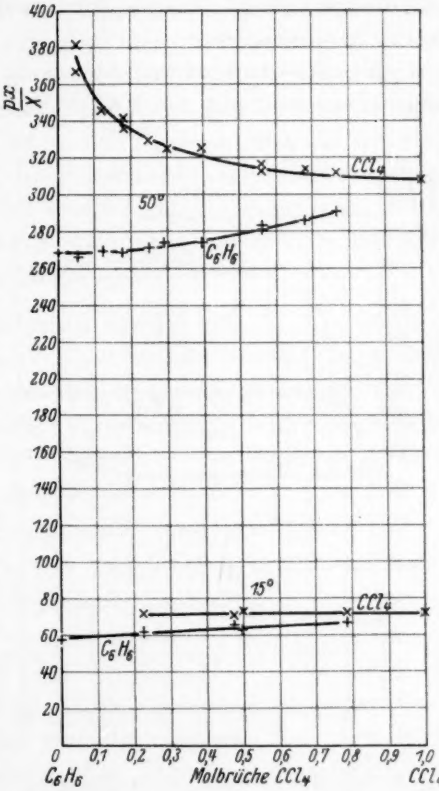

Fig. 4. Die Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 15° und 50°.

[1]) Vgl. auch K. F. HERZFELD und W. HEITLER, Z. Elektrochem. **31**, 536. 1925 und W. HEITLER, Ann. Physik (4) **80**, 629. 1926.

suchen ergibt sich aber für CCl_4 weder aus den Partialdrucken, noch aus der Dampfdichte des reinen Dampfes die geringste Andeutung einer Assoziation. Eher schon beim Benzol. Aber auch das scheint auf einem methodischen Fehler zu beruhen, da es nach der MARGULESschen Gleichung nicht möglich ist, dass die eine Kurve horizontal und die andere geneigt verläuft. Auch nach DOLEZALEK[1]) liegt beim Benzol keine Assoziation vor.

Abschliessend können wir sagen: Für das System Benzol—Tetrachlorkohlenstoff gilt das HENRY-RAOULTsche Gesetz im ganzen Konzentrationsbereich. Die Abweichungen von ihm scheinen nirgends grösser zu sein, als die Abweichungen der Dampfphase von den idealen Gasgesetzen. Scheinbare grössere Abweichungen sind wahrscheinlich durch Versuchsfehler bedingt. Die Versuche ergeben daher für den Tetrachlorkohlenstoff keine, und für das Benzol allenfalls eine geringe Assoziation.

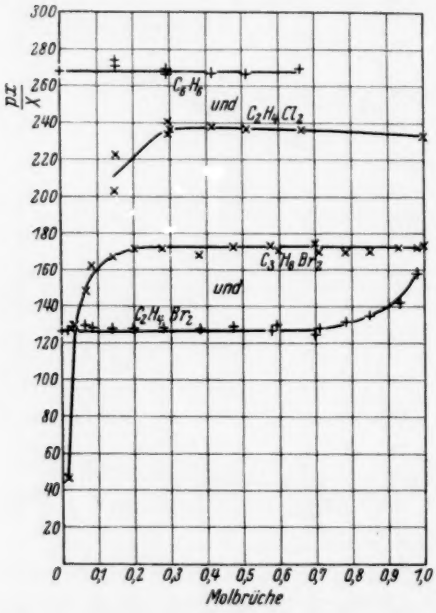

Fig. 5. Das HENRY-RAOULTsche Gesetz für die Systeme Äthylen—Propylendibromid und Benzol—Äthylendichlorid.

Ein analoges Verhalten zeigen die „normalen" Flüssigkeitspaare Äthylen—Propylendibromid und Benzol—Äthylendichlorid, für die wir als Ergänzung unserer Versuche die Werte von Partialdruck/Molenbruch nach den Versuchen von ZAWIDZKI berechnet haben. Die Kurven sind in Fig. 5 zu sehen. Man sieht den vollständig horizontalen Verlauf, beginnend mit 100 % und die wieder auf Versuchsfehler zurückzuführenden starken Abweichungen bei geringen Konzentrationen.

Neuerdings wurde die Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes auch für Schmelzen und Dämpfe des Systems $PbCl_2$—$PbBr_2$ nachgewiesen[2]).

[1]) F. DOLEZALEK, Z. physikal. Ch. **64**, 737. 1908. [2]) K. JELLINEK und GOLUBOWSKI, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 401. 1930.

Es ist zuletzt die Frage zu beantworten, ob mit der Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes für Flüssigkeitspaare, dessen Gültigkeit auch für die Druckabhängigkeit der Löslichkeit eines Gases oberhalb seiner kritischen Temperatur erwiesen ist. Bei der Verschiedenartigkeit der Systeme wäre es natürlich unvorsichtig, den an dem einen System erbrachten Beweis, deswegen auch für das andere System als gültig zu erachten. Man darf aber wohl behaupten, dass, solange keine direkten Prüfungen des HENRYschen Gesetzes für grössere Konzentrationen des gelösten Gases vorliegen, es am rationellsten ist und am meisten Aussichten auf Übereinstimmung mit der Erfahrung haben wird, wenn die Gaskonzentrationen im HENRYschen Gesetz in Molenbrüchen angegeben werden. Abweichungen, die durch hohe Konzentrationen in der Dampfphase auftreten können, müssten dann besonders berücksichtigt werden[1]).

4. Der Verteilungssatz von Nernst.

Aus der Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes folgt auch direkt, in welchen Einheiten wir die Konzentrationen anzugeben haben, wenn wir den NERNSTschen Verteilungssatz auf eine flüssige und eine Dampfphase anwenden[2]). Setzen wir in die RAOULTschen Gleichungen für die Partialdrucke die Ausdrücke

$$p_1 = c_1 RT,\ p_{01} = c_{01} RT,\ p_2 = c_2 RT \text{ und } p_{02} = c_{02} RT,$$

in denen c die Konzentration in der Dampfphase in Mol pro Liter angibt, so erhalten wir für die Verteilungskoeffizienten

$$\frac{c_1}{X} = c_{01} \quad \text{und} \quad \frac{c_2}{1-X} = c_{02}.$$

In Worten: Das Verhältnis der Volumenkonzentration einer Komponente in der Dampfphase zum Molenbruch dieser Komponente in der Flüssigkeit ist konstant gleich der Volumenkonzentration des Dampfes der reinen Komponente.

---

[1]) Direkte Prüfungen des HENRYschen Gesetzes an Gasen wurden von K. DRUCKER und E. MOLES (Z. physikal. Ch. **75**, 418, 433. 1911) an den Systemen Stickstoff—Wasser und Stickstoff—Isobuttersäure, und von KHANIKOFF und LOUGININ (Ann. Chim. Phys. (4) **11**, 412. 1867) an Kohlendioxyd und Wasser ausgeführt. In allen diesen Versuchen bleiben aber die Konzentrationen der Lösungen sehr klein. Zudem sind diese Systeme wegen Assoziation und chemischer Reaktionen der Komponenten zur Prüfung des HENRY-RAOULTschen Gesetzes nicht geeignet.

[2]) Von R. LORENZ wurde kürzlich auf thermodynamischer Grundlage gezeigt, dass bei der Anwendung des Verteilungssatzes auf zwei flüssige Phasen die Konzentrationen in Molenbrüchen anzugeben sind (R. LORENZ, Z. anorg. Ch. **178**, 346. 1929).

Die Tabelle 5 und die Fig. 6 zeigen, dass der NERNSTsche Verteilungssatz für eine Dampf- und eine flüssige Phase in dieser Form für alle Konzentrationen gültig ist. Auch hier sind die Abweichungen vom Gesetz von der gleichen Grössenordnung, wie die Abweichungen der Dampfphase von den idealen Gasgesetzen[1]).

Tabelle 5. Der Verteilungssatz von NERNST.

Nr.	$\frac{c_1}{X}$	Differenz in Prozent	$\frac{c_2}{1-X}$	Differenz in Prozent
1	—	—	**3·32**	0
2	4·11	+ 3·2	3·51	+ 5·7
3	4·10	+ 3·0	3·72	+ 12·1
4	4·16	+ 4·5	3·60	+ 8·5
5	3·96	− 1·0	3·64	+ 9·7
6	**3·98**	0	—	—

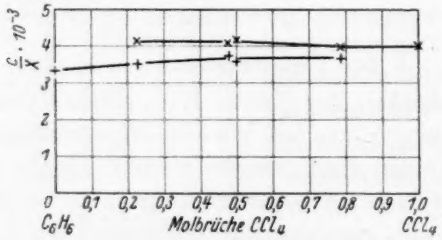

Fig. 6. Der Verteilungssatz in Molenbruchform für Benzol- und Tetrachlorkohlenstoffdämpfe.

Zusammenfassung.

1. An Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und an deren Gemischen wurden bei 15° die zusammengehörigen Werte der Dampfdrucke, der Dampfdichten und der Zusammensetzungen der flüssigen und der Dampfphase bestimmt.

2. Aus den Dampfdichten wurden die Abweichungen der gesättigten Dämpfe von den idealen Gasgesetzen bestimmt. Sie betrugen bis 3·5%.

[1]) Aus der Gültigkeit des HENRY-RAOULTschen Gesetzes für alle Konzentrationen ergeben sich noch folgende zwei Sätze: 1. Der in Molenbrüchen angegebene Verteilungskoeffizient beliebiger normaler Stoffe auf die flüssigen Phasen beliebiger Lösungsmittel muss stets gleich Eins sein. 2. Die in Molenbrüchen angegebene Löslichkeit eines beliebigen festen Stoffes muss in allen Lösungsmitteln gleich sein, und zwar gleich dem Verhältnis des Dampfdruckes des reinen gelösten Stoffes in festem Zustand zum Dampfdruck seiner unterkühlten Schmelze bei derselben Temperatur. — Eine genauere Mitteilung über die Gültigkeit dieser Sätze soll in einer anderen Abhandlung erfolgen.

3. An den Teildampfdrucken wird gezeigt, dass das RAOULTsche Gesetz für die Dampfdrucke von Lösungen bei allen Zusammensetzungen der Phasen annähernd mit der gleichen Genauigkeit gilt, wie die idealen Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe.

4. Daraus folgt, dass im HENRYschen Gesetz für die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, und bei der Anwendung des NERNSTschen Verteilungsgesetzes auf eine flüssige und eine Dampfphase die Gehalte der flüssigen Lösungen in Molenbrüchen anzugeben sind. Auch diese Sätze gelten, soweit man die Erfahrungen aus dem vorliegenden Material auf andere Systeme übertragen darf, bei den angegebenen Gehaltsangaben für alle Konzentrationen annähernd mit der gleichen Genauigkeit wie die idealen Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe.

Bonn, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.
Juli 1930.

Heliumuntersuchungen. VIII.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen.

Von

F. Paneth und Wm. D. Urry.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 30.)

Es wird eine Methode zur Messung von Heliummengen in der Grössenordnung 10^{-4} cm³ bis 10^{-8} cm³ angegeben.

Während der in früheren Mitteilungen beschriebenen Heliumuntersuchungen[1]) hat sich in immer steigendem Masse die Notwendigkeit gezeigt, die zur quantitativen Bestimmung angewendete Methode zu verbessern. Wie wir angegeben haben, ist es zwar nicht nur möglich Helium bis herab zur Grössenordnung von 10^{-10} cm³ qualitativ nachzuweisen, sondern man kann unter Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen aus der relativen Stärke der Linien auch die Grössenordnung der Heliummenge schätzen[2]). Eine eigentliche Messung war aber bei unserer bisherigen Versuchsanordnung nur möglich, wenn die Heliummenge mindestens 10^{-5} cm³ betrug, denn dann kann man noch aus dem in der Kapillare beobachteten Volumen und dem herrschenden Druck die Heliummenge berechnen; von 10^{-6} cm³ abwärts aber machen sich Störungen durch Unregelmässigkeiten der Kapillardepression bereits so stark geltend, dass leicht Fehler von 50% und mehr auftreten können. Da es uns aber namentlich im Zusammenhang mit den Altersbestimmungen der Eisenmeteorite[3]) darauf ankam, kleinste Heliummengen mit möglichst hoher Genauigkeit messen zu können, haben wir eine exaktere Methode zur Heliumbestimmung ausgearbeitet.

---

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. **134**, 353. 1928. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **1**, 170. 1928. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **1**, 253. 1928. IV. Mitteilung: Z. anorg. Ch. **175**, 383. 1928. V. Mitteilung: Z. Elektrochem. **34**, 645. 1928. VI. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 801. 1929. VII. Mitteilung: Mikrochemie, Emich-Festschrift, 233. 1930. [2]) Vgl. Tabelle 1 in Heliumuntersuchungen I (loc. cit.), S. 371. Ferner Heliumuntersuchungen II, S. 185f. [3]) Siehe Heliumuntersuchungen V; ferner Nature **125**, 490. 1930 und Z. Elektrochem. **36**, 727. 1930.

1. Beschreibung der Apparatur.

Die Methode beruht auf der Anwendung eines Hitzdrahtmanometers, wie es zuerst von PIRANI[1]) zur Messung geringer Gasdrucke empfohlen worden ist. Die ursprünglich angegebenen Ausführungsformen[2]) waren indessen für so kleine Gasmengen, wie sie bei unseren Versuchen vorliegen, nicht anwendbar. In den letzten Jahren haben aber die Herren KNAUER und STERN[3]) gezeigt, dass das Hitzdrahtmanometer durch Anwendung einer Reihe von Verbesserungen ausserordentlich vervollkommnet werden kann; es ist ihnen gelungen, die Empfindlichkeit ihres Instrumentes so weit zu steigern, dass sie bei einem Gasdruck von 10^{-5} mm Quecksilber Änderungen des Druckes in der Grössenordnung von 10^{-8} mm messen konnten. Ein so verbessertes Hitzdrahtmanometer nach PIRANI-STERN schien auch für die uns interessierenden Probleme das geeignete Instrument. Da es sich für uns aber nicht um die Messung von Druckschwankungen, sondern von Gasmengen handelte, mussten verschiedene Änderungen an dem Manometer und der Art der Messung vorgenommen werden, über die im folgenden berichtet wird[4]).

Es sind nur zwei oder drei Einzelheiten, die wir am Manometer selbst geändert haben, während wir im übrigen, dem Zweck unserer Versuche entsprechend, bestimmte Verfahren zur Kalibrierung des Instrumentes und zur Einführung der Gase ausgearbeitet haben. Im Manometer haben wir an Stelle des in der zitierten Arbeit beschriebenen Kupferbügels einen Bügel aus Glas angewendet; der wechselnde Kontakt zwischen Kupferbügel und Nickeldraht bewirkt nämlich bei allen Erschütterungen Änderungen im Widerstand des Manometers. Etwas grössere Mühe machte die Beseitigung eines anderen Übelstandes: Während bei den Messungen von Druckänderungen die das Manometer abschliessenden Glashähne offen bleiben, ist es bei der Messung von Gasmengen notwendig, für jede Ablesung die Hähne vollständig zu öffnen und wieder zu schliessen. Dadurch wird jedes-

[1]) M. v. PIRANI, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **8**, 686. 1906. [2]) Siehe besonders C. F. HALE, Trans. Am. electrochem. Soc. **20**, 243. 1911. A. H. PFUND, Physic. Rev. **18**, 78. 1921. [3]) F. KNAUER und O. STERN, Z. Physik **53**, 766. 1929. Siehe auch I. ESTERMANN und O. STERN, Z. Physik **61**, 95. 1930. [4]) Der eine von uns (PANETH) hatte Gelegenheit, die Manometeranordnung im Institut von Prof. STERN in Hamburg noch vor der Publikation kennenzulernen; hierfür und für persönliche Erläuterungen sei auch an dieser Stelle Herrn OTTO STERN herzlich gedankt.

mal etwas Fettdampf aus dem Schmiermittel der Hähne[1]) frei, der sich in dem mit flüssiger Luft gekühlten Manometer nur langsam wieder kondensiert. Quecksilberhähne verursachten bei jedem Umdrehen eine ähnliche Störung. Die Anbringung eines Seitenrohres am Manometer, das mit Holzkohle gekühlt war und in flüssige Luft eintauchte, bewirkte auch keine völlige Abhilfe. Schliesslich gelang es die Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen, dass der unterste Teil der Manometer mit Holzkohle gefüllt wurde — wir verwendeten für jedes Manometer etwa 4 cm³ vorher stark erhitzte Kohle[2]) — und dass die Gaszuleitung am unteren Ende der Manometer angebracht wurde (siehe Fig. 1); die beim Drehen eines Hahnes frei werdenden Fettdämpfe und andere schwer kondensierbare Gase treten bei dieser Anordnung durch die auf der Temperatur der flüssigen Luft gehaltenen Schicht von Kohle in das Manometer ein, wobei eine so vollständige Kondensation aller störenden Bestandteile erfolgt, dass die beim Hahndrehen auftretende Bewegung des Galvanometers jetzt nur mehr weniger als 0·2 mm auf der Ableseskala betrug. Es sei noch erwähnt, dass die Kondensation von Wasserdampf an den Zuleitungsdrähten und die dadurch hervorgerufenen Isolationsstörungen in der Weise beseitigt wurden, dass, wie aus Fig. 1 ersichtlich, in die Manometerköpfe stets ganz trockne Luft durch die Hähne *F* eingeleitet wurde. Als Hitzdraht *D* (siehe Fig. 1) wurde ebenso wie von KNAUER und STERN Nickeldraht von 15 μ Durchmesser, flach gewalzt, verwendet[3]); der Draht war mit Zinn an die beiden Platinkontakte *E* angelötet und

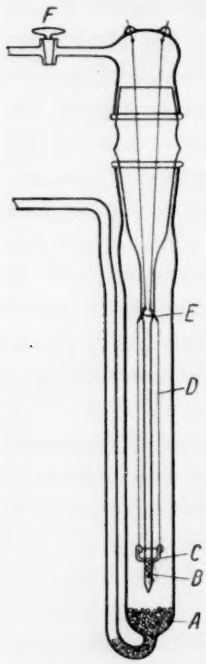

Fig. 1. Hitzdraht-Manometer.

[1]) Das bei unseren Versuchen angewendete Hahnfett war durch Zusammenschmelzen im Vakuum von 1 Teil Wachs (Gelb; D. A. B. 6) und 3·5 Teilen Wollfett hergestellt. [2]) Degea Chlorzinkkohle Nr. 77 der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft. [3]) Bezogen von Hartmann und Braun, Frankfurt a. M. Durch diese Form des Drahtes wird die Wärmeleitung an den Enden auf ein Minimum herabgedrückt bei gleichzeitiger maximaler Oberfläche des Drahtes. Jede Steigerung der Oberfläche des Drahtes erhöht die Wärmeableitung durch das Gas, gleichzeitig aber auch die Wärmestrahlung. Dieser letztere Effekt muss dadurch herabgedrückt werden, dass der Heizstrom und dadurch der Temperaturgradient so niedrig wie möglich gehalten wird.

mit Hilfe des Glasbügels C durch die schwache Feder B in der gegenseitigen Entfernung von 1 cm ausgespannt.

Die elektrische Schaltung des Manometers ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das verwendete Spiegelgalvanometer hat eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}\,A = 1$ mm in 150 cm Entfernung von dem Spiegel[1]). Ein Nebenschluss mit zwischen 0 und 1000 Ω variierbarem Widerstand ermöglicht es, den Ausschlag zu regulieren. Das an die Brücke angelegte Potential wird mit Hilfe eines Potentiometers und eines Akkumulators von 2 Volt konstant eingestellt. Wichtig ist es, dass die Temperatur aller Widerstände während eines Experimentes durch geeignete Kontrolle der Zimmertemperatur innerhalb von 1° konstant gehalten wird. Der Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen ist proportional dem Druck; dies ist theoretisch zu erwarten[2]), wurde von KNAUER und STERN aber nur durch Extrapolation, bzw. auf einem indirekten Wege verifiziert. Wir haben es bei der Wichtigkeit dieses Punktes für unsere Fragestellung für notwendig gehalten, die Proportionalität direkt zu prüfen; mittels der weiter unten beschriebenen Methode der Gasunterteilung haben wir bekannte Drucke zwischen 10^{-5} mm und 10^{-8} mm Hg hergestellt und beim graphischen Auftragen der Galvanometerausschläge gegen die Drucke die zu erwartenden geraden Linien erhalten. Wenn die Winkelablenkung eine bestimmte Grenze übersteigt, zeigt jedes Galvanometer eine Abweichung von der Proportionalität zwischen Strom und Ablenkung; letztere ist dann natürlich auch nicht mehr den Gasdrucken in unserem Manometer proportional. Um diese Abweichung von der Regel der geraden Linie zu vermeiden, wurden Galvanometerempfindlichkeit und Brückenpotential so eingestellt, dass der Ablenkungswinkel niemals 10°

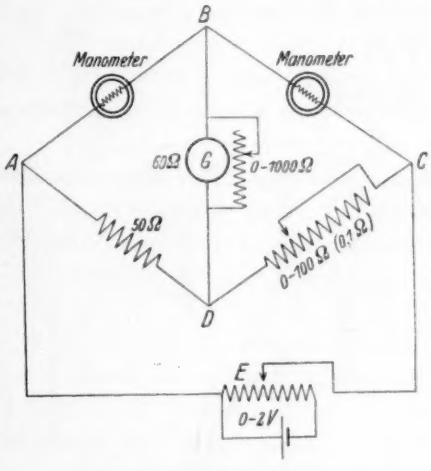

Fig. 2. Schaltungsschema.

[1]) Das Galvanometer war bezogen von Siemens & Halske, Berlin. [2]) Siehe S. DUSHMAN, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik (Springer, Berlin 1926), S. 138ff. F. KNAUER und O. STERN, loc. cit.

oder einen Ausschlag von 300 mm auf der Skala überschritt, der noch innerhalb der experimentell bestimmten Grenze der Gültigkeit der direkten Proportionalität liegt.

Die Anordnung der Manometer in der Gasapparatur ist schematisch in Fig. 3 wiedergegeben. Die beiden Manometer sind nahe beieinander angebracht, um in dasselbe Bad von flüssiger Luft getaucht werden zu können. Mit Hilfe der Gaspipette *DE* kann ein bekanntes Volumen des zu messenden Gases eingeführt werden, oder es kann mit

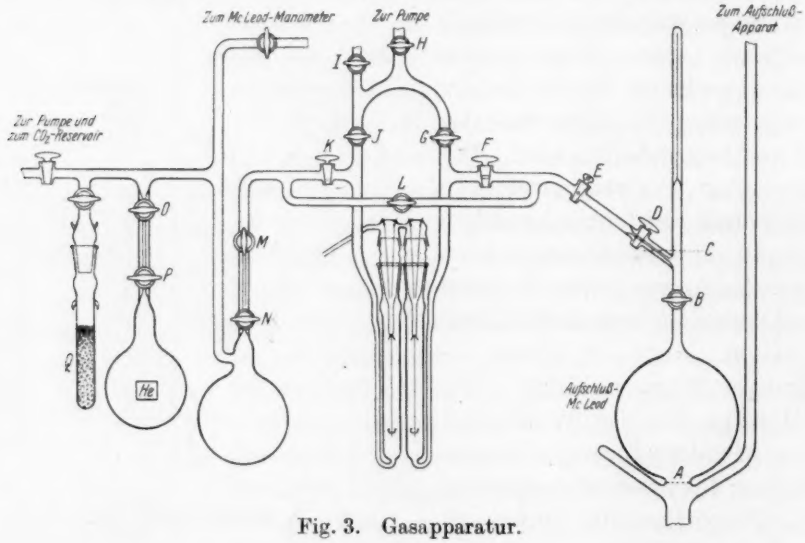

Fig. 3. Gasapparatur.

Hilfe der Eichungspipette *MN* ein bekanntes Gasvolumen unter einem in dem Eichungs-Mc Leod gemessenen bestimmten Druck in das Manometersystem gebracht werden. Da das gesamte Manometervolumen (zwischen den geschlossenen Hähnen *NKGD* oder den geschlossenen Hähnen *NJFD*) sowohl bei der Eichung wie bei der Messung das gleiche ist, braucht es nicht bekannt zu sein, ausser um die Eichungsresultate in der Form von Gasdrucken angeben zu können; dieses Volumen wird nur nach der üblichen gasvolumetrischen Methode — mittels Kolben und Manometer, die bei *I* angeschmolzen sind — ungefähr bestimmt. Dagegen wird das Volumen des Mc Leods von der Spitze der Kapillare zum Niveau *A* und zum geschlossenen Hahn *D* und das Volumen von der Spitze der Kapillare bis zu den geschlossenen Hähnen *B* und *D* exakt ausgemessen (siehe weiter unten). Wenn es

sich um kleine Mengen Helium handelt, wird nach spektroskopischer Reinheitsprüfung des Gases das Quecksilber nur bis *B* gesenkt, bei grösseren Mengen bis *A*. Bei sehr kleinen Mengen wird die Pipette *DE* nicht verwendet, sondern das ganze Gas durch eine direkte Verbindung durch die Hähne *D* und *E* zur Messung gebracht. [Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Methode im Fall von kleinen Gasmengen im wesentlichen eine Verbindung des Hitzdrahtmanometers mit dem Prinzip des Gastransportes nach Art einer TÖPLER-Pumpe ist; dieses TÖPLER-Prinzip hat den Vorteil, dass das Hitzdrahtmanometer in verfeinerter Form (Bad von flüssiger Luft usw.) angewendet werden kann und nicht, wie früher gelegentlich empfohlen[1]), einfach in der Spitze der McLEOD-Kapillare angebracht wird.] Die einzigen anderen Volumina, die genau gemessen sein müssen, sind die von *MN* und *DE*.

Die Eichungsapparatur besteht aus einem McLEOD-Manometer (in Fig. 3 nicht gezeichnet), welches Drucke bis herab zu 10^{-4} mm mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 % zu messen gestattet. Angeschlossen an den McLeod ist ein Reservoir von ungefähr 300 cm^3 Inhalt (in der Fig. 3 unterhalb der Kapillare *MN* zu sehen). Ein Vorratsgefäss mit Helium unter einem Druck von etwa 30 mm ist vermittels einer Gaspipette *OP* von ungefähr 0·1 cm^3 Inhalt an das Eichungssystem angeschlossen und ausserdem eine mit Kohle gefüllte Röhre *Q* zum Zweck der Adsorption von Fettdämpfen usw. angebracht. Verbindungen mit dem Pumpensystem und einem mit CO_2 gefüllten Kolben sind vorgesehen. Vor jeder Eichung wird die ganze Apparatur einschliesslich *MN* mit CO_2 ausgespült, evakuiert, Helium[2]) zugegeben und das Kohlerohr in flüssige Luft getaucht. Wenn das Helium sich bei spektroskopischer Prüfung als vollständig rein erwiesen hat, wird es vorsichtig so weit abgepumpt, dass der gewünschte Druck erreicht ist. Die Pumpvorrichtungen bestehen aus einer rotierenden Ölpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Quecksilberdampfstrahlpumpe, verbunden mit dem bekannten Vorvakuumkolben nach SIMON-SEGEBADE[3]); mit Hilfe dieses Kolbens lässt sich nach jeder Messung das Helium in weniger als 180 Sekunden bis auf 10^{-9} mm abpumpen. Die Kapillare des McLEOD-Manometers am Aufschluss-

[1]) Siehe A. H. PFUND, loc. cit. [2]) Für bestimmte Zwecke ist auch ein Vorratskolben mit Neon angeschlossen; siehe Mitteilung VII über die Mikroanalyse von Helium-Neonmischungen. [3]) Siehe z. B. K. PETERS, Z. angew. Ch. **41**, 509. 1928.

apparat muss einen genügenden Durchmesser haben, dass das Quecksilber nach der spektroskopischen Prüfung leicht wieder daraus zurückfliesst, also nicht weniger als 0·3 mm.

2. Beschreibung eines Versuchs.

Das gesamte Manometersystem einschliesslich der Pipetten wird zunächst mit Kohlendioxyd ausgespült und sodann evakuiert, bis „Klebevakuum" erreicht ist. Besondere Sorgfalt muss darauf verwendet werden, dass auch alle Bohrungen der Hähne gründlich ausgespült und evakuiert sind. Hierauf wird der Strom in der WHEATSTONE-Brücke eingeschaltet, der Hahn *H* geschlossen und über beide Manometer bis zu 2 cm unterhalb ihrer Glasschliffe ein und dasselbe DEWAR-Gefäss mit flüssiger Luft geschoben, so dass die Bedingungen der Kühlung für beide Manometer identisch sind. Nach einigen Minuten werden die Hähne *J* und *G* geschlossen. Wenn das rechte Manometer zur Messung verwendet werden soll, wird hierauf *K* geschlossen und in diesem Fall ist das linke Manometer, welches nun durch die Hähne *K* und *J* vollständig abgeschlossen ist, der Kompensator. Das gesamte Manometervolumen ist *NKGD* und dieses bleibt sowohl für Eichung wie Messung dasselbe. Die Manometer müssen nun während 2 bis 3 Stunden eingetaucht bleiben, bevor Konstanz in Temperatur und Adsorption erreicht ist; während dieser Zeit wird das Messungsmanometer ein- oder zweimal mit Helium aus der Eichungspipette ausgespült. Gleichzeitig wird die Kohleröhre des Eichungssystems *Q* in flüssige Luft eingetaucht und der gewünschte Heliumdruck im System eingestellt. Solange Eichungen ausgeführt werden, muss die Kohleröhre in Verbindung mit dem Reservoir bleiben; dies ist notwendig, um Hahnfett und andere adsorbierbare Gase vollständig zu entfernen. Das spektroskopisch als rein befundene Helium wird hierauf in der Kapillare des Aufschluss-McLeods ungefähr gemessen und die Empfindlichkeit der WHEATSTONEschen Brücke so geschaltet, dass eine geeignete Ablenkung erfolgt.

Die Empfindlichkeit kann durch folgende wählbare Einstellungen geregelt werden:

1. Durch das Volumen, auf das das Helium im McLeod verteilt wird; nämlich Senkung des Quecksilberniveaus bis *B* oder bis *A*, und dadurch Wahl des Druckes, unter dem das Helium steht. Hierauf sind wir schon oben (S. 114) zu sprechen gekommen.

2. Durch das Potential der Brücke, reguliert durch das Potentiometer des Akkumulators.

3. Durch den Nebenschluss des Galvanometers.

Die Trägheit des Galvanometers sinkt mit zunehmendem Potential, so dass eine in Betracht zu ziehende Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu erhöhen, die Steigerung des Brückenpotentials ist. Die grösste Empfindlichkeit wird nach unseren Versuchen bei einem Potential von ungefähr 0·6 Volt erreicht (siehe weiter unten Fig. 5), wie dies auch KNAUER und STERN in ihrer Arbeit angeben. Doch bietet der variable Nebenschluss des Galvanometers eine bequemere Regulierung der Empfindlichkeit, so dass wir fast stets mit demselben Brückenpotential gearbeitet haben.

Die Messung spielt sich im einzelnen in folgender Weise ab. Auch wenn noch kein Helium in das Manometer gelassen wird, also beide Manometer sich im Idealfall vollständig gleich verhalten sollten, zeigt das Galvanometer beinahe immer einen geringen Gang, weil offenbar die Verhältnisse in den beiden Manometern nicht vollständig konstant bleiben. Wenn man die Manometer etwa 4 Stunden oder länger in flüssiger Luft stehen lässt, gelingt es öfters, diesen Gang praktisch auf 0 herabzudrücken, doch kann mit den Messungen schon begonnen werden, wenn der Gang auf weniger als 3 mm in 120 Sekunden herabgesunken ist. Die Zeit von 120 Sekunden haben wir deswegen für alle Messungen gewählt, weil die durch das Einströmen von Helium bewirkte Änderung in der thermischen Leitfähigkeit schon nach 100 Sekunden praktisch beendet ist[1]), nach 120 Sekunden also — von dem Gang abgesehen — bereits Konstanz des Ausschlags erreicht ist. Zunächst wird das Manometer bei offenem Hahn *M* ausgepumpt, dann wird *G* geschlossen, *M* geschlossen und *N* geöffnet. Nun wird der Gang des Manometers bestimmt, hierauf *N* geschlossen, *M* geöffnet und sofort während 120 Sekunden die Ablenkung abgelesen. Von dieser Ablenkung wird der positive oder negative Wert der Leeraufladung (Gang des Manometers) abgezogen (siehe unten Tabelle 1). Diese Beobachtungen sollen bis auf 0·5 mm reproduzierbar sein. Wenn eine Eichkurve aufgenommen, d. h. die Abhängigkeit des Galvanometerausschlags vom Druck im Manometer bestimmt werden soll, wird das Helium in dem Reservoir portionsweise weggepumpt und jedesmal der neue Druck im McLeod bestimmt.

[1]) Bei der empfindlichsten Einstellung dauert es etwas länger.

Im Fall der eigentlichen Messungen wird genau derselbe Vorgang befolgt. Das Quecksilber wird aus der Kapillare bis zum Niveau C herabgelassen (siehe Fig. 3) und durch Öffnen von D das Gas in dem Seitenarm weggepumpt[1]). Dann wird D geschlossen und das Quecksilber noch weiter bis zu B oder A herabgelassen. M bleibt offen, ebenso auch E, und das Manometer wird ausgepumpt. Hierauf werden G und E geschlossen und D geöffnet, um dem Helium den Zutritt in DE zu ermöglichen. Zuletzt wird D geschlossen und E geöffnet und die Ablenkung beobachtet. Vor und nach der Messung wird der „Gang" des Manometers bestimmt.

Das Gesamtvolumen, in dem das Helium sich verteilt hat, einschliesslich ED, sei V. Beim Schliessen von D und Öffnen von E tritt in diesem Fall der Bruchteil $\frac{v_1}{V}$ des ganzen Gases in das Manometersystem ein, wobei v_1 das Volumen von ED bedeutet. Drei oder vier Messungen genügen, um einen genauen Mittelwert zu ergeben. Nach jeder Bestimmung wird das Helium abgepumpt und ein neuer Vorrat durch ED einströmen gelassen, so dass bei der $n$ten Ablesung

$$\left[\frac{V-v_1}{V}\right]^{n-1}$$

der ursprünglichen Gasmenge vorhanden ist[2]).

Zuletzt wird jener Heliumdruck im Messreservoir berechnet, welcher nötig ist, um einen Galvanometerausschlag zu geben, der

---

[1]) Dieser in den Seitenarm getriebene Anteil des Gases ist nicht so rein wie der in der Kapillare durch elektrische Entladungen von Fremdgasen befreite Hauptteil. Er beträgt $^1/_{45}$ des Hauptteils; die entsprechende Korrektur wird zuletzt berücksichtigt (siehe unten). [2]) Die Volumina der Pipetten sind alle genau mit Quecksilber ausgemessen. Um das Volumen des McLeod von der Spitze bis BD zu bestimmen, wurde die gesamte Apparatur evakuiert und Helium in das Manometersystem bis D eingelassen und der Ausschlag notiert. Hierauf wurde E geschlossen und D bis B geöffnet, sodann D geschlossen und E abermals geöffnet, wobei sich der Druck im Manometersystem änderte und ein neuer Ausschlag abgelesen wurde. Auf diese Weise bleibt das Gesamtvolumen des Manometersystems konstant (siehe weiter unten die Betrachtungen über den „thermischen Molekulardruck"). Dann ist das Volumen BD gleich

$$V = \frac{1}{\frac{\alpha}{V_m(\alpha-\alpha')} - \frac{1}{v_1}},$$

wobei α der Galvanometerausschlag beim Einlassen von Helium in das System und α' der — geringere — Ausschlag nach Unterteilung des Heliums ist.

ungefähr von gleicher Grösse ist wie der bei der Messung erhaltene, und nun eine Eichung ausgeführt mit einem Ausschlag, der möglichst nahe dem bei der Messung beobachteten liegt. Tabelle 1 gibt das Protokoll bei den Messungen des Heliums aus einem Meteoriten wieder,

Tabelle 1. Beispiel für eine Messungsreihe.
Potential 0·75 Volt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R	*NKGD*	Eichung	—	64·5	58·8	950	12·7	$9{\cdot}72 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$	—
R	*NKGD*	Mincy 1	A	20·5	58·9	950	—	—	$5{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$	$18{\cdot}90 \cdot 10^{-6}$
R	*NKGD*	„ 2	A	20·0	58·9	950	—	—	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-7}$	$18{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$
R	*NKGD*	„ 3	A	20·0	58·9	950	—	—	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-7}$	$18{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$
R	*NKGD*	Eichung	—	18·0	58·9	950	6·5	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$	—
L	*NJFD*	„	—	17·75	58·9	950	6·5	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$	—
L	*NJFD*	Mincy 4	A	19·5	58·9	950	—	—	$5{\cdot}17 \cdot 10^{-7}$	$18{\cdot}58 \cdot 10^{-6}$

Bedeutung der einzelnen Spalten in Tabelle 1:

1. Rechtes oder linkes Manometer.
2. Volumen des Manometersystems; die Buchstaben geben die abschliessenden Hähne an (vgl. Fig. 3).
3. Eichung, oder Name des Meteoriten und Nummer der aufeinanderfolgenden Versuche.
4. Senkung des Quecksilbers im McLeod-Manometer bis A oder bis B.
5. Galvanometerausschlag in Millimetern.
6. Regulierbarer Brückenwiderstand in Ohm.
7. Galvanometernebenschluss in Ohm.
8. Länge des Gasvolumens im Eichungs-McLeod in Millimetern; in der Formel (siehe S. 120) als a bezeichnet.
9. a^2K oder Druck im Eichungssystem bis M.
10. Druck im Manometersystem; bei den Eichungen aus der bekannten Heliummenge und den bekannten Volumina berechnet, bei den Messungen aus dem Verhältnis der Manometerausschläge bei Messung und Eichung berechnet.
11. Helium in der McLeod-Kapillare unter Normalbedingungen, in Kubikzentimetern.

zusammen mit den vor und nach der Messung ausgeführten Eichungen. Tabelle 2 zeigt die Übereinstimmung zwischen den Eichungen des linken und rechten Manometers unter gleichen Bedingungen; wie früher erwähnt, ergab sich in beiden Fällen Proportionalität zwischen Druck und Galvanometerausschlag. Die Proportionalitätsfaktoren sind nur wenig verschieden, und diese Verschiedenheit ist selbstverständlich für die Messungen ohne Einfluss, da stets Messung und Eichung in einem und demselben Manometer vorgenommen werden.

Auch noch nach 9monatlicher Benutzung war die Eichung der beiden Manometer unverändert, doch wurden die Eichungswerte mindestens wöchentlich einmal kontrolliert. Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich auch keine Änderungen zeigten, wenn flüssige Luft zur Kühlung benutzt wurde, die mehrere Tage gestanden war, also eine um mehrere Grade höhere Temperatur hatte.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Galvanometerausschlages vom Druck in jedem der Manometer.

Scheinbarer Druck im Manometer in Millimetern Quecksilber	Galvanometerausschlag in Millimetern	
	linkes Manometer	rechtes Manometer
$0{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	2·2	2·3
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	19·5	19·0
$15{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	59·0	57·0
$27{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	104·0	102·5
$58{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	217·0	214·5

Das Gesamtvolumen des Heliums in der Aufschlusskapillare wird in folgender Weise berechnet. Es sei a die Ablesung in Millimetern am Eichungs-McLeod, und V_m das Volumen des Manometersystems von N bis D; v_2 sei das Volumen der Eichungspipette MN (die meistens verwendete hatte ein Volumen von 0·178 cm³). Dann ist der Druck im Reservoir $a^2 \cdot K$, worin K die Konstante des Eichungs-McLeod ist. Der in dem Manometersystem erzeugte Druck ist

$$\frac{a^2 \cdot K \cdot v_2}{V_m}.$$

Angenommen, dieser Druck bewirke auf der Skala des Manometers einen Ausschlag von l, während ein Ausschlag von l' sich ergibt bei einer Messung des — mittels der Pipette DE unterteilten — Heliums aus dem Aufschluss-McLeod; sein Volumen (bis B oder bis A, einschliesslich DE) sei V (siehe oben). Dann ist der Druck, der bei der eigentlichen Messung im Manometer herrscht

$$\left(\frac{a^2 \cdot K \cdot v_2}{V_m}\right) \cdot \frac{l'}{l}$$

und der Druck in DE vor dem Öffnen von E war dementsprechend

$$\left(\frac{a^2 \cdot K \cdot v_2 \cdot l'}{V_m \cdot l}\right) \cdot \frac{V_m}{v_1} = \frac{a^2 K v_2 l'}{v_1 \cdot l}.$$

Das ist gleichzeitig auch der Druck im gesamten Helium-enthaltenden Volumen. Die Gesamtheliummenge in Kubikzentimetern bei Atmosphärendruck ist daher

$$\left(\frac{a^2 K v_2 l'}{v_1 \cdot l}\right) \cdot \frac{V}{760}$$

und auf 0° reduziert

$$\left(\frac{a^2 \cdot K \cdot v_2 \cdot l' \cdot V}{v_1 \cdot l \cdot 760}\right) \cdot \frac{273}{(273+t)},$$

worin t die Zimmertemperatur bedeutet. Noch zwei weitere Korrekturen müssen angebracht werden, so dass die Formel für das Gesamtvolumen, berechnet aus der $n$ten Messung, folgendermassen lautet:

$$\frac{a^2 \cdot K \cdot v_2 \cdot l' \cdot V \cdot 273}{v_1 760 l (273+t)} \left(\frac{V}{V - v_1}\right)^{n-1} \cdot \frac{46}{45}.$$

Der erste der noch hinzugekommenen Faktoren trägt dem Abpumpen des Gases vor der zweiten und jeder folgenden Messung Rechnung (siehe oben S. 118), während der letzte Faktor jene Korrektur ist, die für das vor jeder Messungsreihe erfolgte Wegpumpen des Gases aus dem Seitenarm angebracht werden muss (siehe oben S. 118, Anm. 1, wo erwähnt ist, dass das Volumen des Seitenarmes $^1/_{45}$ des Hauptvolumens des McLeods oberhalb der Abzweigungsstelle beträgt).

3. Genauigkeit der Messungen.

Die Genauigkeit jeder Messung hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Von der Genauigkeit der Manometereichung,

2. von der Genauigkeit der Ablesung des Galvanometerausschlags,

3. von der Einstellung der Empfindlichkeit der elektrischen Schaltung.

Da das Volumen der Eichpipette durch Auswägen mit Quecksilber sehr exakt (bis auf 0·1 %) bestimmt ist, hängt die Genauigkeit der Manometereichung von der Druckmessung im Eichungs-McLeod ab. Dieser Druck P im Manometer beträgt $a^2 \cdot K$. Da Fehler in der Bestimmung von K zu vernachlässigen sind, hängt die Genauigkeit der Druckmessung von der Genauigkeit der Ablesung von a ab. Wenn nun der Fehler in der Messung von a den Betrag x hat, ist der prozentische Fehler bei der Bestimmung von P gleich $\frac{(a \pm x)^2 - a^2}{a^2} \cdot 100$;

da x, verglichen mit a, klein ist, kann $\frac{x^2}{a^2}$ vernachlässigt werden, und der prozentische Fehler beträgt demnach $\frac{200 \cdot x}{a}$. Tabelle 3 zeigt den Einfluss von Fehlern in der Eichung in Abhängigkeit von der Menge des zu messenden Gases.

Tabelle 3.

Einfluss von Eichungsfehlern auf das Messungsresultat.

1	2	3	4	5	6	7
Gasmenge in Kubikzentimetern			Druck in Millimetern *Hg*	Ausschlag in Millimetern	Fehler der Messung in Proz.	Fehler der Eichung in Proz.
$5 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	14·5	3·5	3·3
$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$	57·5	0·9	1·6
$8{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}39 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}74 \cdot 10^{-6}$	247·5	0·4	0·8

Bedeutung der einzelnen Spalten in Tabelle 3:

1, 2 und 3 geben verschiedene Volumina von Helium unter Normalbedingungen an, die sich in der Kapillare des Aufschluss-Mc Leods befinden. Jedes dieser Volumina erzeugt im Manometersystem je nach der Art der Unterteilung den in Spalte 4 angegebenen Druck. So erzeugt das in Spalte 1 stehende Volumen den in Spalte 4 angegebenen Druck, wenn das Quecksilber im Aufschlussmanometer bis *B* gesenkt und das ganze Helium in das Manometersystem einströmen gelassen wird. In Spalte 2 steht jene Gasmenge, die dieselben Drucke im Manometersystem erzeugt, wenn das Quecksilber bis *B* gesenkt wird und mittels der Pipette *DE* unterteilt wird. Schliesslich erzeugt das in Spalte 3 stehende Volumen diese selben Drucke, wenn das Quecksilber bis *A* gesenkt und die Pipette *DE* in Anwendung gebracht wird. Da in allen drei Fällen derselbe Druck im Manometersystem hervorgerufen wird, werden auch stets dieselben Galvanometerausschläge erzielt, deren Betrag in Millimetern Spalte 5 anzeigt. Der prozentische Fehler des Ausschlags ist in Spalte 6 angeführt. Nach jeder Messung des Heliums im Aufschluss-Mc Leod ist es notwendig, eine Eichung des Manometersystems bei ungefähr demselben Druck vorzunehmen, der mit dem Helium aus dem Aufschluss-Mc Leod erzeugt worden ist. Spalte 7 lässt die Eichungsfehler bei den in Spalte 4 angegebenen Drucken erkennen. Demnach gibt die Summe der in Spalte 6 und 7 angegebenen Zahlen den Gesamtfehler an, der bei der Messung einer der angeführten Heliummengen bei dem beschriebenen Verfahren auftreten kann.

Die früher erwähnte Abweichung von der Proportionalität zwischen Druck und Galvanometerausschlag beginnt bei etwa 300 mm Ausschlag; daher würde es z. B. unmöglich sein, die Empfindlichkeit der Messung von $1{\cdot}34 \cdot 10^{-5}$ cm³ Helium (siehe Spalte 3 der Tabelle 3) dadurch zu

erhöhen, dass das Quecksilber statt bis A nur bis B gesenkt wird und keine Unterteilung des Heliums mit Hilfe von DE stattfindet. Doch gibt es eine andere Methode, um die Genauigkeit dieser Messung zu steigern, indem das Quecksilber nur bis B gesenkt wird und dann die Empfindlichkeit der Galvanometerschaltung so weit herabgesetzt wird, bis nur ein Ausschlag von 200 bis 300 mm erfolgt.

Fig. 4 lässt die Änderung des Galvanometerausschlags bei Änderung des Galvanometernebenschlusses und Konstanthalten der übrigen

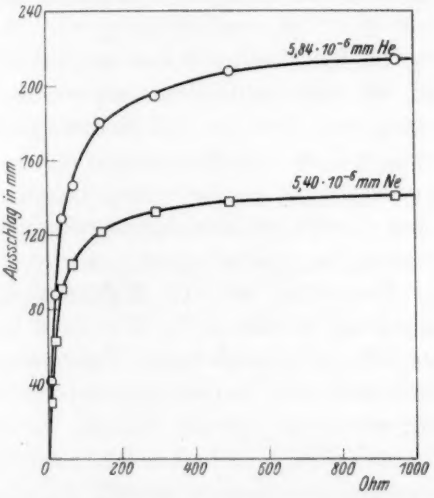

Fig. 4. Abhängigkeit des Galvanometerausschlages vom Widerstand im Nebenschluss. (Rechtes Manometer; Druck $5{\cdot}84 \cdot 10^{-6}$ mm *He*, bzw. $5{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ mm *Ne*.)

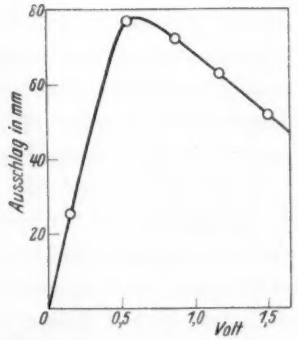

Fig. 5. Abhängigkeit des Galvanometerausschlages von der Brückenspannung. (Widerstand im Nebenschluss 22 Ohm; Druck im Manometer $4{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg*.)

Bedingungen erkennen. Ganz entsprechende Kurven wurden für das linke Manometer gefunden. Fig. 5 zeigt die Beziehung zwischen der Empfindlichkeit der Brücke und dem Potential an AC (siehe Fig. 2) bei Änderung um jedesmal $4{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$ mm Druck und Verwendung eines Galvanometers mit geringer Empfindlichkeit (wenig Widerstand im Nebenschluss). Die Lage des Potentials der grössten Empfindlichkeit ändert sich übrigens nicht mit einer Änderung im Galvanometernebenschluss.

Falls infolge von innerer Reibung in der kapillaren Pipette MN (Durchmesser weniger als 2 mm) beim Einströmen des Gases in das

Manometersystem Verzögerungen auftreten, muss sich dies in einer Abhängigkeit des Galvanometerausschlags von der Zeit — bei ein und demselben Druck im Gasreservoir — zeigen. Um zu prüfen, ob solche Reibungseffekte bei der Eichung nachgewiesen werden können, wurden die Hähne M und N zu dem Reservoir und dem Manometersystem geöffnet für Zeitabschnitte zwischen 2 Stunden und $^1/_2$ Sekunde bei einem Druck im Reservoir von $1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$ mm und einem — scheinbaren — Druck von $2{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$ mm im Manometersystem. Es konnten keine Unterschiede in den Ausschlägen wahrgenommen werden.

Die beschriebene Ausführungsart der Messungen hat den Vorteil, mehrere Faktoren zu eliminieren, die sich nicht leicht exakt messen lassen. So sind, nach dem Vorgang von Knauer und Stern, Temperaturschwankungen in der flüssigen Luft dadurch vermieden, dass sich Messmanometer und Kompensator im gleichen Bad befinden. Doch sollte immer, wenn von dem Druck im Manometersystem gesprochen wird, das Wort „scheinbar" vorgesetzt werden, und zwar mit Rücksicht auf die wichtige Korrektur, die von Knudsen für Unterschiede der Temperatur angegeben worden ist[1]). Knudsen hat die Druckunterschiede berechnet, die in verschiedenen Teilen eines gegebenen Gasvolumens herrschen, wenn die Temperaturunterschiede zwischen diesen Teilen gross sind, wie es bei uns der Fall ist, wo ein Teil des Gasvolumens auf Zimmertemperatur gehalten ist, während das andere sich in einem Bad von flüssiger Luft befindet[2]). In dem Fall, dass die Manometer in flüssige Luft eintauchen, ist der scheinbare Druck, der aus der Eichung berechnet wird, grösser als der wahre Druck. Indessen muss man genau dieselben Korrekturen für die in den Manometern gekühlten Anteile des Heliums bei den Messungen wie bei den Eichungen anbringen, und alle diese Faktoren heben sich heraus, wenn das Verhältnis des eingetauchten Volumens zu dem auf Zimmertemperatur befindlichen konstant gehalten wird. Aus diesem Grunde führen wir ausnahmslos alle Messungen und alle Eichungen mit genau demselben Gesamtvolumen aus.

---

[1]) M. Knudsen, Ann. Physik [4] **31**, 205. 1909. E. Schreiner, Z. physikal. Ch. **112**, 1. 1924. [2]) Dieser Effekt der Druckänderung nimmt zu mit abnehmendem Wert von $\frac{D}{\lambda}$, wobei D den Durchmesser des Verbindungsstückes, in dem der Temperatursprung liegt, und λ die mittlere freie Weglänge des Gases unter dem betrachteten Druck bedeutet.

Der kleinste Druck, den wir im Laufe unserer Untersuchung zu messen hatten, betrug $5 \cdot 10^{-8}$ mm *Hg*, entsprechend einem Heliumvolumen von $7 \cdot 10^{-9}$ cm³ in dem Aufschluss-Mc Leod. Der Druck im Eichungssystem, der für diesen Druck im Manometer gewählt werden musste, betrug ungefähr $2 \cdot 10^{-5}$ mm und konnte nur mit einer Genauigkeit von etwa 15% gemessen werden. Der mögliche Fehler in der Ablesung des Galvanometerausschlags betrug ungefähr 25%. Daraus folgt, dass ein Volumen von $7 \cdot 10^{-9}$ cm³ mit einem maximalen Fehler von etwa 50% geschätzt werden kann; da man mit der gewöhnlichen Mc Leod-Methode diese Fehlergrenze erst bei Mengen von ungefähr 10^{-6} cm³ erreicht, sehen wir, dass unsere Methode bereits bei weniger als $^1/_{100}$ der Gasmenge dieselbe Genauigkeit hat.

Die folgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht über den maximalen Fehler, mit dem bei der Messung verschiedener Gesamtvolumina von Helium gerechnet werden muss, wenn die wählbaren Einstellungen der Messapparatur so angeordnet sind, dass höchste Empfindlichkeit erreicht wird.

Tabelle 4. Genauigkeit der Messungen in Abhängigkeit von der Heliummenge.

Heliummenge in 10^{-6} cm³	Maximaler Fehler in Prozenten
0·007	50
0·05	10
0·5	2
1·0	1·5
10·0	1·0
100·0	1·0

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass eine Variante unserer Messmethode sich gut dazu eignet, um die prozentische Zusammensetzung eines Helium-Neongemisches von sehr geringem, aber bekanntem Volumen zu bestimmen. Näheres über diese Verwendung siehe in der Mitteilung „Über eine Methode zur Mikroanalyse von Helium-Neonmischungen“[1]). In ähnlicher Weise wird es vielleicht möglich sein, den Wasserstoffgehalt in minimalen Mengen Helium oder Neon festzustellen.

[1]) F. Paneth und Wm. D. Urry, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 233. 1930.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Messung kleinster Heliummengen beschrieben, die auf einer Verwendung des Prinzips der TÖPLER-Pumpe zum Transport der Gase und eines Hitzdrahtmanometers nach PIRANI-STERN beruht. Die Methode lässt sich in einem weiten Messbereich für Heliumvolumina von 10^{-4} cm^3 bis herab zu 10^{-8} cm^3 verwenden. Es werden die Fehlerquellen besprochen, sowie die von uns benutzten Verfahren zu ihrer Vermeidung beschrieben. Die mit der Methode zu erreichende Genauigkeit in den Heliummessungen wird durch die Tabelle 4 wiedergegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die zur Beschaffung der Apparate bewilligten Mittel ergebenst gedankt.

Heliumuntersuchungen. IX.

Über den Heliumgehalt im Eisen und in den akzessorischen Bestandteilen von Eisenmeteoriten sowie in irdischen Metallen.

Von

F. Paneth und Wm. D. Urry.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 30.)

Nach der in der VIII. Mitteilung beschriebenen Methode und unter Verwendung einer besonderen Lösungsapparatur wird der Heliumgehalt im Eisen von 38 Eisenmeteoriten gemessen, ferner im Eisen und Troilit bzw. Schreibersit von 5 Eisenmeteoriten, im Eisen und Stein von 2 Pallasiten und 1 Mesosiderit, und in 2 Kupfer- und 2 Eisenproben irdischen Ursprungs. Es wird die Heliumabgabe aus Eisenmeteoriten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und sehr gering gefunden.

1. Allgemeine Bemerkungen über das Lösen von Meteoriten.

In der voranstehenden Mitteilung ist eine Methode angegeben worden, kleinste Mengen von Helium quantitativ zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit soll die Anwendung dieser Methode auf die Analyse von Eisenmeteoriten und einige verwandte Probleme beschrieben werden. Da wir die Absicht hatten, in allen auf Helium geprüften Meteoriten auch den Radiumgehalt zu bestimmen, um so die Daten für eine Altersberechnung der Meteorite zu erhalten, mussten wir schon bei der Untersuchung des Heliumgehalts alle jene Vorsichtsmassregeln ergreifen, welche für die später auszuführende Radiumbestimmung erforderlich schienen. Denn wir wollten uns nicht damit begnügen, von jedem Meteorit eine Probe auf Helium und eine andere auf Radium zu untersuchen, sondern machten es uns durchaus zum Prinzip, jedesmal in derselben Probe sowohl Helium wie Radium zu bestimmen; dies ist deswegen bei höheren Ansprüchen an Genauigkeit unerlässlich, weil die Meteorite nicht immer homogen sind und darum die in verschiedenen Proben gefundenen Helium- und Radiumwerte nicht immer zueinander gehören und sich infolgedessen bei ihrer Kombination zur Altersbestimmung Fehler ergeben können.

Die Rücksichtnahme auf die nachträglich geplante Radiumbestimmung erfordert besondere Sorgfalt in der Wahl und Vorbehandlung der zum Lösen der Meteoritproben verwendeten Chemikalien und

Gefässe. Während wir bei unseren früheren Heliumbestimmungen in Meteoriten, bei denen wir keine Radiumbestimmung planten, als Lösungsmittel Salpetersäure oder Königswasser verwendet haben, mussten wir nun ausschliesslich Salzsäure benutzen, denn alle Meteorite enthalten mindestens Spuren von Eisensulfid, dessen Schwefelgehalt durch Salpetersäure zu Sulfat oxydiert wird; durch dieses Sulfat wird der minimale Radiumgehalt der Meteorite in Radiumsulfat verwandelt, welches nur schlecht emaniert und darum bei der Radiummessung zu tiefe Werte vortäuschen würde. Die Verwendung der Salzsäure statt Salpetersäure hat die Entwicklung grosser Wasserstoffmengen zur Folge, deren Hauptteil in einem Calciumofen der früher beschriebenen Form[1]) absorbiert werden muss, während der Rest in einem Sauerstoffüberschuss über Palladium verbrannt wird. Über die Art, wie unsere Chemikalien von radioaktiven Beimengungen gereinigt und während des Prozesses der Auflösung jede radioaktive Verseuchung von aussen vermieden worden ist, geben wir bei der Beschreibung der Versuche Näheres an. Niemals gelingt es aber, durch Behandlung mit Salzsäure einen Meteoriten restlos in Lösung zu bringen. Der Rückstand, der stets in sehr fein verteiltem Zustand vorliegt, besteht im wesentlichen aus Kohlenstoff und Graphit, zusammen mit dem — in Eisenmeteoriten nur in geringer Menge vorhandenen — Chromit, und dem nur schwer löslichen Schreibersit, dessen Zusammensetzung der Formel $(FeNiCo)_3P$ entspricht und der als eine schwarze, nicht metallische Substanz oder in glänzenden kleinen Plättchen zurückbleibt (in seltenen Fällen vermischt mit Quarz oder Silicaten). Der Rückstand überschreitet nie $1^1/_2$% des Meteoritgewichts und beträgt gewöhnlich nur einen Bruchteil von 1%. Bekanntlich finden sich in Meteoriten manchmal kleinere oder grössere knollenförmige Einschlüsse von Troilit (FeS) und Schreibersit; wenn es sich um die Analyse dieser akzessorischen Bestandteile handelt, ist stets eine Bestimmung des Gewichts des Rückstandes notwendig, da Troilit und Schreibersit meist zusammen vorkommen — das eine Mineral als Beimengung im anderen —, so dass der Rückstand dieser beiden Sorten von Einschlüssen grösstenteils aus ungelöstem Schreibersit und Kohlenstoff besteht.

Eine besondere Schwierigkeit bei der Behandlung der Eisenmeteorite kann die Gegenwart von Cohenit $(FeNiCo)_3C$ bewirken; denn aus diesem Carbid bilden sich bei der Zersetzung durch Salzsäure höhere

[1]) Heliumuntersuchungen, Mitteilung I, Z. physikal. Ch. **134**, 353, 359. 1928.

Kohlenwasserstoffe, die die Wirksamkeit des für die Absorption des Wasserstoffs nötigen Calciumofens wesentlich herabsetzen[1]). Es handelt sich hier offenbar um eine Art „Vergiftung" des Calciums durch die Kohlenwasserstoffe, denn wenn die kondensierbaren Gase, die sich aus einem Cohenit enthaltenden Meteoriten entwickeln, durch Absorption in einem Kohlerohr entfernt werden, gewinnt der Calciumofen seine Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff zurück. Aus dem Gesagten folgt, dass am schwierigsten zu behandeln die sogenannten groben und ganz groben Oktaedrite sind (in der Meteoritenkunde übliche Symbole: *Og* und *Ogg*), da diese am meisten akzessorische Bestandteile wie Cohenit enthalten. Mittlere und feine Oktaedrite (Symbole: *Om* und *Of*) bieten keine Schwierigkeiten. Hexaedrite (Symbol: *H*) lösen sich ausserordentlich langsam infolge ihrer feinen Struktur und der dadurch bedingten festen mechanischen Konsistenz. Wenn es sich um die Behandlung von akzessorischen Bestandteilen wie Sulfide (Troilit) handelt, werden die kondensierbaren Gase (H_2S) in einer — in unseren Figuren nicht gezeichneten — seitlichen Röhre in flüssiger Luft kondensiert und die Restgase mit Wasserstoff ausgespült.

2. Beschreibung der Lösungsapparatur.

Die von uns früher verwendete Apparatur[2]) haben wir namentlich in zwei Punkten verändert, von denen sich der eine auf den Aufschlussapparat, der zweite auf das McLeod-Manometer bezieht. Durch eine neue Methode, die im Aufschlussapparat zu verwendende Säure von atmosphärischer Luft zu befreien, ist die Benutzung eines Bades von flüssiger Luft zum Ausfrieren der Säure überflüssig geworden, und durch eine Abzweigung am McLeod-Manometer werden die Gase zur exakten Messung in das in der vorigen Mitteilung beschriebene Hitzdrahtmanometer übergeführt.

Die von uns jetzt verwendete Vorrichtung zum Einlassen von völlig luftfreier Salzsäure in einen den Meteoriten enthaltenden Glaskolben ist in Fig. 1 wiedergegeben. Aus dem Kolben *A* wird konzentrierte Salzsäure in das Gefäss *B* destilliert; um Spuren von Schwefelsäure mit Sicherheit in dem Kolben *A* zurückzuhalten, ist Bariumchlorid der Salzsäure zugefügt. Wenn der ungefähr 150 cm³ fassende

[1]) Zum Unterschied von den höheren Kohlenwasserstoffen wird Methan vom Calciumofen rasch und gut absorbiert; siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung IV, Z. anorg. Ch. **175**, 383, 386. 1928. [2]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung V, Z. Elektrochem. **34**, 645, 648. 1928.

Kolben *B* das erstemal gefüllt ist, wird dieser Vorlauf der Säure entfernt und *B* zum zweiten Male mit destillierter Salzsäure gefüllt. Die in *B* ersichtliche Abzweigung führt zu einem Quecksilberventil, um den Überdruck an Salzsäuregas auszugleichen. Nachdem auch die Bohrung des Hahnes zwischen dem oberen Gefäss *B* und dem unteren *E* mit Salzsäure gefüllt ist, wird der untere Behälter vollständig evakuiert und mit Wasserstoff ausgespült. Dann wird die Salzsäure in das luftfreie Gefäss *E* langsam einströmen gelassen, wobei sie sich durch die Sprühvorrichtung *D* sehr fein verteilt. Der Hahn *F*, der zur Pumpe führt, wird periodisch geöffnet und auf diese Weise alle aus der Salzsäure in Freiheit gesetzte Luft weggepumpt. Zuletzt wird durch den Hahn *F* Wasserstoff aus unserem luftfreien Elektrolyseur[1]) in den Behälter *E* bis zu einem Druck von 200 mm eingelassen und der Hahn *F* wieder geschlossen. Der Meteorit ist inzwischen in den Kolben *K* eingebracht worden[2]).

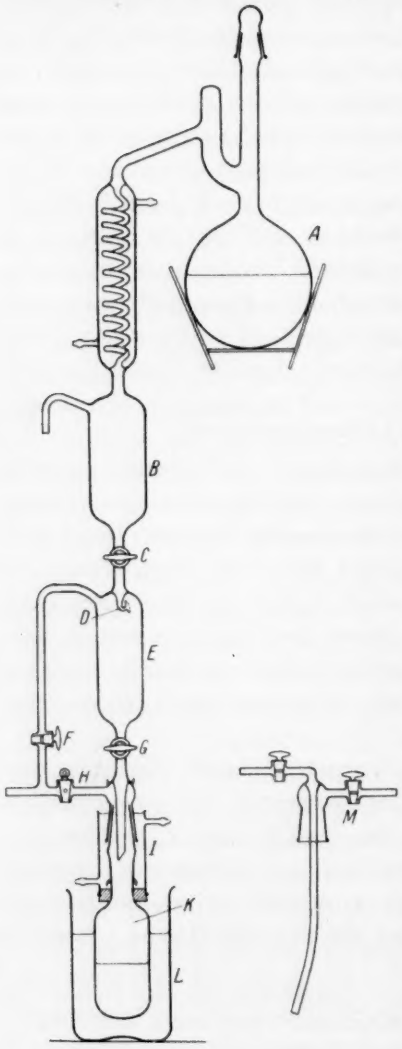

Fig. 1. Aufschlussapparatur.

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung I, loc. cit., S. 364. [2]) Dieser Kolben, ebenso wie alle anderen Gefässe, die mit der Meteoritlösung in Berührung kommen (die Gefässe *B*, *E* und die Zwischenstücke) sind vor der Benutzung bzw. vor dem Anschmelzen an die Apparatur 2 Stunden in einer Mischung von Salzsäure und Bariumchlorid ausgekocht worden, um Spuren von Sulfaten, die in der obersten Schicht des Glases sich befinden können, unschädlich zu machen. Auf diese Behandlung folgt ein mehrfaches Ausspülen mit heissem Wasser und zuletzt mit destilliertem Wasser. Der Meteorit selber wird $^1/_2$ Stunde in Äther liegen gelassen, um Fettspuren zu

Nach Ausspülen des Kolbens K mit Wasserstoff wird der Hahn G, der den Aufschlusskolben mit der Salzsäureapparatur verbindet, geöffnet und die Salzsäure rasch einfliessen gelassen, wobei darauf zu achten ist, dass ein kleiner Rest Salzsäure zum Abschluss noch oberhalb der Bohrung G im Gefäss E zurückbleibt. Wenn die Einwirkung der Salzsäure in der Kälte auf den Meteoriten zu vernachlässigen ist, kann als weitere Vorsichtsmassregel der Aufschlusskolben K nochmals durch den Hahn H mit Wasserstoff ausgespült werden; im anderen Fall wird der Hahn H sofort geschlossen und das Wasserbad L angeheizt. Um das Weichwerden des Hahnfettes am geschliffenen oberen Teil von K zu verhindern, muss dieser Teil mit einem Kühler umgeben sein, wie aus der Figur ersichtlich. Der Druck des beim Lösen des Meteoriten in Salzsäure frei werdenden Wasserstoffs wird an einem Manometer abgelesen, das mit dem Kolben in direkter Verbindung steht (in der Zeichnung nicht ersichtlich), und der Wasserstoff wird durch rasches Drehen der Hähne periodisch in die Absorptionsapparatur gelassen und im Calciumofen gebunden, so dass der Druck, unter dem gearbeitet wird, stets etwa $^1/_2$ Atmosphäre beträgt und gegen Ende auf etwa $^1/_4$ Atmosphäre absinkt. Die Anordnung des Calciumofens unter Wasser ist dieselbe geblieben wie bei unseren früheren Arbeiten[1]). Nach Beendigung des Lösungsprozesses wird der Meteoritkolben K unter grössten Vorsichtsmassregeln gegen radioaktive Verseuchung abgenommen und sofort die mit Hähnen versehene Kappe M auf den Schliff gesetzt. Diese mit Gaseinleitungsrohr versehene Kappe ist bereits mit Rücksicht auf die später auszuführenden Emanationsmessungen entworfen; der Zeitpunkt, in dem — unmittelbar nach Beendigung der Lösung — die beiden oben an der Kappe befindlichen Hähne geschlossen werden, ist der Nullpunkt für die Nachbildung der Emanation aus dem Radium.

Bevor wir zu der hier beschriebenen Form der Aufschlussapparatur übergingen, hatten wir schon eine andere Modifikation an dem ursprünglich beschriebenen Apparat[2]) vorgenommen; in dieser Zwischenform[3]) war der untere Teil ähnlich ausgebildet wie hier beschrieben,

---

lösen und dann während 5 Minuten die oberste Schicht mit Salzsäure abgeätzt; zuletzt wird auch er mit destilliertem Wasser und mit über Bariumchlorid destilliertem Äther abgespült.

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung I, loc. cit., Fig. 1 auf S. 358. [2]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung V, loc. cit. [3]) Siehe Dissertation K. W. Petersen, Königsberg i. Pr. 1929.

aber besass nur einen Behälter, der mit destillierter Salzsäure gefüllt wurde. Der Aufschlusskolben war kegelförmig und wurde in flüssiger Luft gekühlt. Der Säurebehälter wurde nicht evakuiert, sondern die Säure langsam daraus in den Aufschlusskolben, der in beständiger Verbindung mit der Pumpe stand, einströmen gelassen, wo sie sofort gefror. Dann wurden die Hähne geschlossen, das Bad von flüssiger Luft entfernt und der Kolben rasch in Wasser von 80° C eingetaucht. Der weitere Gang des Experimentes war ebenso wie oben beschrieben. Vergleichsproben mit einem und demselben Eisenmeteoriten (Thunda) zeigten aber, dass es möglich ist, mit unserer weiter oben beschriebenen Methode ohne jeden Gebrauch von flüssiger Luft ein neonfreies Spektrum zu erhalten, während bei der anderen Modifikation der Methode Neonlinien schwach sichtbar waren; offenbar wird beim raschen Einfrieren der Säure die gelöste Luft nicht so vollständig entfernt wie bei dem jetzt verwendeten Sprühverfahren. Mit der von uns zuerst beschriebenen Methode ist es allerdings auch möglich gewesen, die Säure so luftfrei zu erhalten, dass keine Neonlinie im Spektrum erschien, doch hat unser jetziges Verfahren den doppelten Vorteil, dass durch Vermeidung des mehrfachen Einfrierens mit flüssiger Luft die Gefahr des Springens der Kolben beseitigt und gleichzeitig die Arbeitszeit auf etwa ein Drittel herabgedrückt ist. Der beschriebene Lösungsprozess wird bei einer Temperatur von etwa 80° C durchgeführt und dauert je nach der Grösse der Meteoritprobe $1^1/_2$ bis 6 Stunden.

Der dabei frei werdende Wasserstoff (bis zu 3 oder 4 Liter) wird dazu verwendet, um durch rasches Öffnen und Schliessen der zu der Absorptionsapparatur führenden Hähne das Helium mit dem Wasserstoff aus dem Lösungskolben herauszuspülen. Während der Wasserstoff im Calciumofen und zuletzt im Palladiumofen gebunden wird, werden alle anderen Gase ausser Helium und Neon in Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist, im Laufe von 3 Stunden vollständig absorbiert. Die übriggebliebenen Gase werden in der von uns früher beschriebenen Weise in die Kapillare des Aufschluss-McLeods getrieben und hier spektroskopisch darauf untersucht, ob es sich um reines Helium handelt oder ob Neonlinien und eventuell auch noch die Linien nicht absorbierter anderer Gase sichtbar sind. Gleichzeitig wird dadurch eine ungefähre Schätzung der Heliummenge ermöglicht. Zum Zweck der genaueren Messung wird das Helium aus dem Aufschluss-McLeod in das in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Hitzdrahtmanometer überführt, wo nach der angegebenen Methode die

Gesamtmenge des in der Kapillare des McLeods enthaltenen Heliums bestimmt wird. Wenn das Volumen dieser Heliummenge unter Normalbedingungen A ist und wir mit K das Verhältnis bezeichnen des Inhalts der Gesamtapparatur, in der sich das Helium aus dem Meteoriten verteilt hat (McLeod, Calciumofen, Palladiumofen, Kohlerohr — unter Berücksichtigung des Kühlungseffektes — Verbindungsstücke) zu dem McLeod-Volumen, dann ist die Menge des Heliums pro Gramm Meteorit unter Normalbedingungen durch die Formel $\frac{AK}{G}$ gegeben, worin G das Gewicht des ungelösten Meteoriten bedeutet.

3. Der Heliumgehalt im Eisen von Eisenmeteoriten.

Nach der eben beschriebenen Methode haben wir 38 verschiedene Eisenmeteorite in Salzsäure gelöst, das in Freiheit gesetzte Helium aufgefangen und nach dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Verfahren im Hitzdrahtmanometer gemessen. Die Resultate dieser Heliumbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte der Tabelle enthält den Namen des Meteoriten, die zweite die Angabe seines Gefüges in der üblichen Bezeichnungsweise. Bezüglich aller anderen, die individuellen Meteorite charakterisierenden Daten (Fundort, Fund- oder Fallzeit, Synonyme, chemische Analyse, Literatur) verweisen wir der Kürze wegen auf die bis zum Juli des Jahres 1927 vollständige, von Prior zusammengestellte Übersicht[1]); in der dritten Spalte der Tabelle 1 ist die betreffende Seitenzahl in Priors Katalogen angegeben, wobei mit I das Hauptwerk und mit II der Nachtrag bezeichnet wird[2]). Der Einheitlichkeit wegen haben wir in Spalte 1 jetzt ausschliesslich die von Prior angenommenen Namen benutzt und auch die von uns in früheren Veröffentlichungen verwendeten Synonyme entsprechend geändert (wir schreiben daher jetzt Bethany statt Mukerop, Tamarugal statt El Inca, und Cosby's Creek statt Cocke Co.). Die vierte Spalte der Tabelle gibt das Gewicht der verwendeten Meteoritprobe, die fünfte Spalte den Heliumgehalt pro Gramm Meteorit an. Über die Genauigkeit dieser Heliumwerte siehe

[1]) G. T. Prior, Catalogue of Meteorites (British Museum, London 1923); Appendix to the Catalogue of Meteorites (British Museum, London 1927). [2]) Der einzige von uns untersuchte noch nicht bei Prior zu findende Meteorit ist San Martin; wir verdanken ihn der Freundlichkeit des Direktors des Mineralogischen Instituts der Universität Berlin, Prof. Dr. A. Johnson, der eine Publikation darüber vorbereitet.

Tabelle 1. Heliumgehalt im Eisen von Eisenmeteoriten.

Name des Meteoriten	Art	Band u. Seite bei Prior	Gewicht der Probe in Gramm	Helium pro Gramm in 10^{-6} cm³	Bemerkungen
Savik (Cape York) . . .	*Om*	II. 13	12	< 0·0002	
				< 0·0002 +	
Coahuila	*H*	I. 41	8·58	0·23	7·5 cm von der Kruste entfernt
Uwet	*H*	I. 183	2·74	0·39	Feilspäne
Bethany, Farm Goamus	*Of*		3·99	0·48	
		I. 17	4·08	0·42	Wahrscheinlich
„ „ Gröndorn	*Of*	II. 11	3·92	0·49	von einem Fall
Löwenfluss	*Of*		3·85	0·47	
Braunau	*H*	I. 25	7·12	0·50	
			2·38	0·55	
Canon Diablo	*Og*	I. 30	7·55	1·05	Schwer zuschneiden (Diamantgehalt!)
Magura	*Og*	I. 106	7·68	1·19	
São Julião de Moreira	*Hb*	I. 158	3·60	2 +	
San Martin, Chile . . .	—	—	10·2	2·13	
Mount Joy	*Hb*	I. 120	3·83	2·33	
Copiapo	*Ob*	I. 44	3·75	2·51	Feilspäne
Santa Rosa, Colombia.	*D* bis	I. 157	4·96	3·02	Hobelspäne
	Ob		4·53	3·25	
Nejed	*Om*	I. 124	3·61	3·7	Feilspäne
Tamarugal	*Om*	I. 173	9·10	4 ++	Analytiker: Petersen
Seeläsgen	*Ogg*	I. 160	9·32	4·87	
Cranbourne	*Og*	I. 46	7·89	4·96	
Augustinowka	*Of*	I. 10	3·00	5·21	
Toluca	*Om*	I. 177	4·20	5·82	
Arispe	*Ogg*	I. 8	10·91	7·22	
			1·96	7·1	
Mooranoppin	*Ogg*	I. 117	3·88	7·54	
Narraburra Creek. . . .	*Off*	I. 124	5·00	11·44	Hobelspäne
Wichita Co.	*Og*	I. 190	7·70	11·50	
San Angelo	*Om*	I. 155	6·93	11·86	
N'Goureyma	*Obn*	I. 127	7·40	13·91	
Cosby's Creek	*Og*	I. 44	4·72	14 +	
Hraschina	*Om*	I. 74	7·27	14·9	
Sacramento Mts.	*Om*	I. 152	4·78	15·03	
Seneca Falls	*Om*	I. 161	6·25	15·03	
Charcas	*Om*	I. 37	6·30	15·65	Schwer zuschneiden
Silver Crown	*Og*	I. 165	3·04	17·35	
Staunton Masse III . .	*Om*	I. 170	4·99	18·82	
„ „ V . . .			10·06	18·92	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Name des Meteoriten	Art	Band u. Seite bei Prior	Gewicht der Probe in Gramm	Helium pro Gramm in 10^{-6} cm³	Bemerkungen
Joe Wright Mt.	*Om*	I. 81	6·87	19·28	
Burlington	*Om*	I. 27	4·72	19·31	
Nelson Co.	*Ogg*	I. 125	4·02	20 +	
Williamstown	*Om*	I. 191	6·58	20·77	
Lenarto	*Om*	I. 97	7·34	22·23	
Carthage	*Om*	I. 32	6·42	23·84	Schwer zu schneiden
Thunda	*Om*	I. 176	4·87	29·13	Hobelspäne aus dem Britischen Museum in London
			9·06	28·57	
			5·42	29·79	Kompaktes Stück
Mount Ayliff	*Og*	I. 119	2·05	35·73	Probe I
			4·30	35·89	
			10·02	35·96	Probe II
			11·20	36·15	

die vorhergehende Publikation; jeder Heliumwert in der Tabelle ist das Mittel von zwei bis vier Messungen, die nach der in dieser Publikation beschriebenen Weise (siehe Tabelle 1, S. 119) zwischen Eichungen der Apparatur ausgeführt worden sind. Nicht nach dem neuen Verfahren bestimmt sind die in Spalte 5 besonders bezeichneten Werte, und zwar bedeutet ein Kreuz, dass die Werte aus unserer ersten Veröffentlichung über Meteorite[1]) übernommen sind, während die mit zwei Kreuzen versehene Zahl sich auf eine noch nicht publizierte, aber noch nach der alten Methode ausgeführte Messung bezieht.

Die Meteorite sind nach steigendem Heliumgehalt geordnet; wenn wir von dem Meteoriten Savik absehen, dessen Heliumwert unter der Empfindlichkeitsgrenze unserer Messmethode liegt[2]), schwankt der Heliumgehalt der bisher untersuchten Eisenmeteorite zwischen: $0{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$ cm³ und $36 \cdot 10^{-6}$ cm³ pro Gramm, also stärker als im Verhältnis 1 : 150.

[1]) Heliumuntersuchungen, Mitteilung V, loc. cit. [2]) Savik hat einen abnorm geringen Radiumgehalt ($< 0{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$ g Radium pro Gramm Meteorit; siehe Z. Elektrochem. **36**. 727. 1930); daraus erklärt sich vermutlich der — nach einer noch empfindlicheren Methode festgestellte — Heliummangel.

4. Der Heliumgehalt in den akzessorischen Bestandteilen von Eisenmeteoriten.

Die akzessorischen Bestandteile Troilit und Schreibersit bilden gelegentlich die Hauptmenge der von Händlern oder Museen zu erhaltenden Meteoritproben, namentlich wenn es sich um Meteorite der Gruppen *Og* und *Ogg* handelt; so haben wir von Magura und Seeläsgen kleine Stücke bekommen, die nur aus Troilit und Schreibersit bestanden. In anderen Fällen war es uns möglich, aus Eisenmeteoriten die akzessorischen Bestandteile selber mechanisch zu trennen. Folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Heliumwerte.

Tabelle 2. Heliumgehalt akzessorischer Bestandteile von Eisenmeteoriten.

Name des Meteoriten	Art	Band u. Seite bei Prior	Teil des Meteoriten	Gewicht der Probe in Gramm	Helium pro Gramm in 10^{-6} cm³	Bezugsquelle
Magura . . .	*Og*	I. 106	Eisen	7·68	1·19	Mineralog. Inst. d. Univ. Königsberg
			Troilit	2·65	0·13	Mineralog. Inst. d. Univ. Breslau
			Troilit	8·18	0·09	Krantz, Bonn
Seeläsgen . .	*Ogg*	I. 160	Eisen	9·32	4·87	Mineralog. Inst. d. Univ Königsberg
			Troilit	2·63	2·73	Mineralog. Inst. d. Univ. Berlin
			Troilit	1·27	2 +	„ „
Cranbourne .	*Og*	I. 46	Eisen	7·89	4·96	Krantz, Bonn
			Troilit	0·85	3·13	Bestandteile
			Troilit	2·86	1·40	selber getrennt
Wichita . . .	*Og*	I. 190	Eisen	7·70	11·50	Gregory, London
			Troilit	3·11	9·07	Bestandteile selber getrennt
Santa Luzia	*Ogg*	II. 40	Rinde	2·18	1·06	Krantz, Bonn
			Schreibersit	0·16	1·25	

Der Eisenteil von Magura war aus dem Innern des Meteoriten herausgeschnitten. Die Lage, die der kleine aus dem Mineralogischen Institut der Universität Breslau stammende Troiliteinschluss innerhalb des Meteoriten besessen hat, ist uns unbekannt, aber das in dem

dritten Versuch benutzte Stück, das aus einem 22 g schweren Knollen abgeschnitten war, zeigte auf der einen Seite eine Kruste, lag also offenbar nahe an der Oberfläche des Meteoriten. Das wesentlichste Resultat der drei mit Magura ausgeführten Versuche ist die Tatsache, dass der Heliumgehalt des Eisens rund 13mal so gross ist als der des zuletzt erwähnten Troilitknollens; da wir bei Seeläsgen, Cranbourne und Wichita keinen so grossen Unterschied zwischen Eisen und Troilit fanden, ist es wahrscheinlich, dass bei Magura der Troilit wegen seiner Nähe zur Kruste Helium verloren hat. Es sollen noch Versuche über die Heliumabgabe von Troilit beim Erhitzen angestellt werden.

Der Eisenteil des Meteoriten Seeläsgen war aus dem Innern herausgeschnitten. Der untersuchte Troilit hinterliess bei Behandlung von 2·63 g einen Rückstand von 0·3 g Schreibersit und Kohlenstoff; auch er stammt wahrscheinlich aus dem Innern des Meteoriten, da an keiner Stelle eine Kruste erkennbar war, doch war er bereits getrennt in unseren Besitz gekommen, so dass wir über seine Lage nichts Bestimmtes aussagen können. Das Helium war neonfrei. Die dritte Analyse ist nach unserer früheren, weniger genauen Messmethode in Berlin ausgeführt worden und stimmt befriedigend überein.

Beim Meteoriten Cranbourne verwendeten wir im ersten Experiment Eisen, das 1 cm von einem Troilitknollen entfernt war. Der Troilit für das zweite Experiment stammte aus einer Platte, die geätzt den schwarzen Knollen sehr deutlich erkennen liess. Nach dem Herausstossen des Knollens — der innen grau war — blieb ein scharf begrenztes, die Platte durchsetzendes Loch zurück. Die 0·85 g Troilit gingen in kalter Salzsäure rasch und ohne merklichen Rückstand in Lösung; das aufgefangene Helium erwies sich als sehr rein. Zum dritten Experiment wurde ein Troilitknollen von unregelmässiger Form aus einem anderen Teil der Platte genommen. 2·86 g dieses Troilit hinterliessen einen Rückstand von 1·56 g Schreibersit[1]) und Kohlenstoff oder Graphit.

Der Eisenteil von Wichita war unmittelbar neben einem Troilitknollen herausgeschnitten. Die 3·11 g des gelbbraunen Troiliteinschlusses von spiraliger Form hinterliessen bei der Auflösung 1·15 g Schreibersitplättchen und Kohlenstoff. Auch hier war das Helium sehr rein.

---

[1]) Auf Schreibersit (oder Rhabdit) schliessen wir aus der positiv ausgefallenen Probe auf Phosphor.

Beim Meteoriten Santa Luzia war auffallend, dass sich die 2·18 g ohne Gasentwicklung in Salzsäure lösten. Sehr wahrscheinlich stammt die Probe von der Rinde des Meteoriten und bestand aus Fe_2O_3 oder Fe_3O_4. Sie war dunkelbraun gefärbt und gab beim Lösen im Vakuum eine dunkelgelbe Lösung — was die Gegenwart dreiwertigen Eisens beweist — und einen nur 0·16 g schweren Rückstand von kleinen metallisch glänzenden Plättchen (Schreibersit). Dieser Schreibersit wurde in dem weiter unten beschriebenen Unterwasserofen (siehe Fig. 2) mit Soda geschmolzen und gab, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, einen Heliumwert, der mit dem aus dem löslichen Material erhaltenen Heliumwert gut übereinstimmt. Es scheint uns der Erwähnung wert, dass bei beiden Versuchen im Spektrum neben der Heliumlinie 5875·63 Å die Neonlinie 5852·49 Å in solcher Stärke sichtbar war, dass man auf einen Neongehalt des Heliums von schätzungsweise 10 % schliessen kann[1]). Da Neon sich nicht im Innern des Meteoriten entwickeln kann wie das Helium, dürfte dieser Neongehalt auf eine Aufnahme von Luft in der glasartigen Kruste des Meteoriten zurückzuführen sein.

Ehe bestimmte Schlüsse aus den obigen Ergebnissen gezogen werden können, ist es notwendig, den Radiumgehalt der auf Helium geprüften akzessorischen Bestandteile zu bestimmen, um festzustellen, ob ihr geringerer Heliumgehalt eventuell auf einen geringeren Radiumgehalt zurückzuführen ist. Ferner müssen Versuche über ihre Fähigkeit zur Abgabe von Helium beim Erhitzen angestellt werden, und erst dann wird es möglich sein zu entscheiden, ob irgendwelche Anhaltspunkte für eine Erstarrung des Troilit und des Eisenteils der Meteorite zu verschiedenen Zeitabschnitten vorliegen.

Unter den rund 250 Eisenmeteoriten hat man nur von neun den Fall beobachtet. Es scheint von vornherein nicht unmöglich, eine Schätzung des Datums des Niederfallens der bloss als Funde bekannten Eisenmeteorite auszuführen durch Untersuchung des Heliumgehalts ihrer Rinde, da es denkbar ist, dass beim Flug eines Meteoriten durch die Atmosphäre die erweichende Rinde das Helium völlig verliert, während ihr Radiumgehalt natürlich unverändert bleibt. Wenn diese Annahme zutrifft, würde erst nach dem Fall die Heliumansammlung in der Rinde begonnen haben und so die Möglichkeit einer Bestimmung der Fallzeit gegeben sein. Eine kurze Überschlagsrechnung

[1]) Vgl. Heliumuntersuchungen, VI. Mitteilung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 801, 805. 1929.

zeigt aber, dass dieser Plan nicht durchführbar ist. Denn selbst angenommen, dass der Meteorit den relativ hohen Radiumgehalt von $5 \cdot 10^{-14}$ g Radium pro Gramm besitzt und auf der Oberfläche der Erde bereits 10000 Jahre liegt, ohne dass seine Rinde durch Verwitterung verschwunden ist, würde er trotzdem pro Gramm Meteorit nur 10^{-10} cm³ Helium entwickelt, also erst die untere Grenze der Empfindlichkeit unseres Messverfahrens erreicht haben. Im Gegensatz dazu haben wir in einer Probe des Eisenmeteoriten Santa Luzia, die offenbar aus seiner Rinde stammte, einen ungefähr 10000mal so hohen Heliumgehalt gefunden (siehe Tabelle 2). Daraus folgt, dass beim Flug durch die Atmosphäre die Meteorite sogar in der Rinde einen grossen Teil des früher aufgespeicherten Heliums bewahren können; denn der gefundene grosse Überschuss von Helium über Neon macht es unmöglich, etwa das Auftreten beider Gase durch eine Absorption beim Flug durch die Atmosphäre zu erklären. Demnach ist nicht nur wegen der zu geringen seit dem Niederfallen der Meteorite nachgebildeten Heliummenge eine Bestimmung der Fallzeit unmöglich, sondern auch weil anscheinend die Voraussetzung nicht zutrifft, dass die Rinde der Meteorite beim Schmelzen stets alles Helium abgibt.

5. Der Heliumgehalt in den Stein- und Eisenteilen von Pallasiten und Mesosideriten.

Die Behandlung der Pallasite und Mesosiderite, welche beide Übergangsformen zwischen den reinen Eisen- und reinen Steinmeteoriten darstellen[1]), muss in verschiedener Weise erfolgen, je nachdem, ob die Steinbestandteile von Salzsäure angegriffen werden oder nicht.

a) Der Steinteil wird nicht wesentlich von Salzsäure angegriffen.

In diesem Fall wird ein bekanntes Gewicht des Stein-Eisengemisches des Pallasiten oder Mesosideriten genau so mit Salzsäure behandelt, wie es im Fall der Eisenmeteorite in Abschnitt 2 beschrieben worden ist, und der Heliumgehalt gemessen. Sodann wird der zurückgebliebene steinige Bestandteil abfiltriert, gewogen und in dem Unterwasserofen aufgeschlossen. Dazu wird auf Radiumfreiheit geprüftes Natriumcarbonat verwendet, das zunächst in dem Tiegel geschmolzen wird. Der Ofen wird mit Kohlendioxyd ausgespült — entwickelt durch Erhitzen eines Gemisches von Na_2CO_3 und $K_2Cr_2O_7$ — und dann bis

[1]) Näheres siehe bei E. Cohen, Meteoritenkunde, Heft 3 (Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1905), S. 7ff.

auf einen Druck von etwa 150 bis 200 mm mit Kohlendioxyd gefüllt. Die Schmelze wird $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei einer Temperatur von 800° gelassen, dann abgekühlt und die Gase mittels CO_2 in die Messapparatur hineingespült; bevor die früher beschriebene Reinigung des Heliums beginnt, wird das Kohlendioxyd in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kohleröhre vollständig absorbiert, was nur $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. Beide Analysen zusammen ergeben die Gesamtmenge des im Meteoriten enthaltenen Heliums. Eine dritte Analyse wird in der Weise ausgeführt, dass das Eisen mechanisch vom Stein getrennt wird (siehe unter b) und nun dieses Eisen in der üblichen Weise auf Helium geprüft wird. Durch Subtraktion erhält man dann die im Stein befindliche Heliummenge. Dieser etwas umständliche, drei Analysen erfordernde Weg ist notwendig, da beim mechanischen Trennen des Eisen- und Steinbestandteils das Helium aus dem letzteren teilweise entweicht, und andererseits bei der gemeinsamen Behandlung beider Teile mit Salzsäure auch der Steinbestandteil in geringem Masse löslich ist. Die Pallasite Brenham und Krasnojarsk sind nach diesem Verfahren behandelt worden.

b) Der Steinteil löst sich merklich in Salzsäure.

Wenn dies der Fall ist, kann die oben beschriebene Methode nicht verwendet werden, da der in Lösung gegangene Steinbestandteil als Eisen in die Berechnung eingehen würde. Wenn es sich daher zeigt, dass bei der Behandlung des ungeschiedenen Meteoriten mit Salzsäure ein viel grösserer Heliumgehalt gefunden wird, als er sich aus dem Heliumgehalt des abgetrennten Eisens berechnet, so ist dies ein Anzeichen dafür, dass ein anderes Analysenverfahren eingeschlagen werden muss. Dass tatsächlich beträchtliche Mengen Stein in Salzsäure löslich sein können, hat uns ein spezieller Versuch mit einem chondritischen Steinmeteoriten gezeigt[1]).

[1]) Da dieser Versuch auch in anderer Hinsicht interessant ist, sei er im folgenden näher beschrieben. Es wurden 4·05 g des Steinmeteoriten Vigarano (Chondrit; Prior I, 186) in Salzsäure gekocht, wobei sich 0·64 g lösten und $14{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium abgaben. Von den restlichen 3·41 g wurde ein aliquoter Teil im Unterwasserofen mit Soda aufgeschlossen; die abgegebene Heliummenge, auf 3·41 g umgerechnet, betrug $116{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium. Von dem gesamten Heliumgehalt von $130{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium waren demnach durch Salzsäure nur 11% in Freiheit gesetzt worden, obwohl bereits 15·8% des Steins in Lösung gegangen waren. Dies ist ein direkter Beweis für die ungleichmässige Verteilung des Heliums im Stein; denn es ist zu erwarten, dass sogar aus ungelösten Anteilen etwas Helium

Wenn solche Stein-Eisenmeteorite vorliegen, muss zunächst Stein und Eisen getrennt werden. Dies kann, wie bereits erwähnt, mechanisch oder chemisch erfolgen. Bei der mechanischen Trennung wird der Pallasit oder Mesosiderit auf Rotglut erhitzt und dann in kaltes Wasser geworfen, wobei sich die Stein- und Eisenbestandteile trennen und die letzteren mit einem Magneten herausgezogen werden können. Der Steinbestandteil aber ist für weitere Versuche unbrauchbar, da das Helium bei Rotglut aus dem Stein entweicht, während, wie in Abschnitt 7 gezeigt, die Eisenbestandteile auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 800° nicht wesentlich an Helium verlieren. Diese mechanische Trennungsmethode haben wir bei den oben erwähnten Pallasiten Brenham und Krasnojarsk angewendet. Die chemische Trennung wird am besten mit einem sogenannten PLATTNERschen Schmelzfluss der folgenden Zusammensetzung durchgeführt[1]): 10 Gewichtsteile Soda, 13 Teile Pottasche, 5 Teile gepulvertes Boraxglas, 5 Teile trockene gepulverte Stärke. Ungefähr 4 g des Pallasiten werden mit dieser Mischung bedeckt, mit Holzkohle überschichtet und $1^1/_2$ Stunden auf 800° erhitzt. Hierbei entweicht das Helium aus dem Steinbestandteil und kann gemessen werden. Nachher wird der Schmelzkuchen in heissem Wasser gelöst, wobei das Eisen als grauweisses Metall zurückbleibt. In dieser Weise haben wir den Mesosiderit Mincy behandelt, um das Eisen vom Stein zu trennen. Das Helium im Eisen wurde von dem Gesamthelium abgezogen, welches nach der ersteren Methode (Lösung + Aufschluss) gemessen worden ist. (Die direkte Bestimmung des bei dem Schmelzen entweichenden Heliums haben wir aus apparativen Gründen in diesem Fall noch nicht ausführen können.) Tabelle 3 gibt unsere Resultate wieder.

In Brenham ist die Verteilung des Olivins sehr ungleichmässig. In einem Block kommt überhaupt kein Olivin vor[2]). Man beachte,

---

durch das Kochen bei 80° frei wird, und bei homogener Zusammensetzung müsste daher eher mehr als weniger Helium gefunden werden, als dem Gewicht des in Lösung Gegangenen entspricht. Dass trotz dieses auch in unserem Fall möglichen Effektes die Heliummenge proportional zu gering war, beweist, dass die in *HCl* löslichen Teile des Steins weniger Helium enthalten als der Durchschnitt, was erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass gerade die durch Salzsäure am leichtesten angreifbaren Teile der äusseren und inneren Oberfläche im Laufe der Zeit Helium verloren haben können.

[1]) Siehe M. SEEBACH, Ctrblt. Min. **1910**, 641. [2]) Siehe E. COHEN, Meteoritenkunde, Heft II (Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1903), S. 18.

Tabelle 3. Heliumgehalt im Eisen und Stein

Name	Art	Band und Seite bei PRIOR	Behandlungsart	Gesamtmenge in Gramm	Rückstand in Gramm
Brenham . . .	*P*	I. 26	in Salzsäure gekocht	7·47	2·02
			Sodaaufschluss	0·51	—
			Eisen mechanisch geschieden	2·85	—
			in Salzsäure gekocht	6·23	2·08
			Sodaaufschluss	0·52	—
Krasnojarsk .	*P*	I. 91	in Salzsäure gekocht	2·18	0·12
			in Salzsäure gekocht	4·06	0·04
			Gesamtrückstand	0·16	—
Mincy	*M*	I. 113	Eisenteil	1·57	—
			Gesamtmenge	4·57	—
			Steinteil	3·00	—

dass der Heliumgehalt des Olivins rund sechsmal so gross gefunden wurde wie der des Eisens.

Auch in Mincy ist der Heliumgehalt des Steinteils viel höher — 4·5 mal so gross — als der des Eisenteils.

Im Pallasiten Krasnojarsk erwies sich der in Salzsäure unlösliche Rückstand als Phosphornickeleisen (Schreibersit oder Rhabdit) und der Anteil des Olivins als zu vernachlässigen. In den meisten Proben von Krasnojarsk fehlt der Steinbestandteil, vermutlich infolge Verwitterung, und auch in unserem Fall war der bei der Behandlung mit Salzsäure ungelöste Rückstand so gering, dass eine getrennte Behandlung des Eisens nicht nötig war. Die Heliumwerte im Eisen und im Schreibersit stimmen überein.

Es ist öfters die Ansicht geäussert worden, dass in Eisensteinmeteoriten die Bildung des Steins früher als die des Meteoriten erfolgt ist, und das Eisen zu einem späteren Zeitpunkt in geschmolzenem Zustande hinzukam. Falls es sich hierbei um eine beträchtliche Zeitdifferenz zwischen Stein- und Meteoritentstehung handeln sollte, werden unsere Versuche zur Entscheidung dieser Frage beitragen können, sowie ausser dem Helium- auch der Radiumgehalt des Stein- und Eisenteils in unseren Proben bestimmt worden ist.

von Pallasiten und Mesosideriten.

In Lösung gebrachter Anteil in Gramm	Helium pro Gramm des gelösten Anteils in 10^{-6} cm³	Helium pro Gramm des Rückstands in 10^{-6} cm³	Gesamte Heliummenge in 10^{-6} cm³	Helium pro Gramm Eisen in 10^{-6} cm³	Helium pro Gramm Stein in 10^{-6} cm³
5·45	0·99	—	18·89	—	6·36
—	—	6·68			
—	1·11	—	—	1·11	—
4·15	1·30	—	18·91	—	6·87
—	—	6·50			
2·06	1·33	—	—	1·21	—
4·02	1·04	—	—		
—	—	1·23	—	—	—
—	4·81	—	—	4·81	—
—	—	—	72·63	—	—
—	—	—	—	—	21·7

6. Der Heliumgehalt irdischer Metalle.

Zum Zweck des Vergleichs mit den Meteoriten haben wir den Heliumgehalt in irdischen Metallen bestimmt, und zwar in zwei Kupferproben aus Michigan und in Eisen aus Ovifak und aus Kassel. Wie aus Tabelle 4 zu ersehen, konnte im Kupfer kein Helium radioaktiven Ursprungs nachgewiesen werden, sondern nur das aus Spuren Luft stammende Gemisch von Neon und Helium. Namentlich bei der ersten Probe war der Gehalt an Luft ausserordentlich gering (pro Gramm

Tabelle 4. Heliumgehalt irdischer Metalle.

Art des Metalls	Fundort	Gewicht der Probe in Gramm	Helium pro Gramm in cm³	Bemerkungen
Kupfer .	Hecla-Gruben Michigan	14·3	$< 3 \cdot 10^{-9}$	in HNO_3 gelöst, Helium u. Neon im Luftverhältnis
Kupfer .	Michigan	2·3	10^{-8}	in HJ gelöst, Helium und Neon im Luftverhältnis
Eisen . .	Disco, Grönland	3·94	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	
Eisen in Basalt	Kassel	1·43 Eisen	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	2·41 g mit HCl behandelt, Steinrückstand (0·98 g) aufgeschlossen
		0·8 Stein	$< 3 \cdot 10^{-9}$	

Kupfer weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ cm³, da in der Atmosphäre Neon + Helium zu $2{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$% vorhanden ist[1]).

Nach Bestimmung des Radiumgehalts der beiden Kupferproben aus Michigan wird es möglich sein, ein Maximalalter für die Bildung der Heclagruben anzugeben. Die eine der beiden Proben ist mit Rücksicht auf die geplante Radiumbestimmung nicht in Salpetersäure, sondern in Jodwasserstoffsäure gelöst worden, um die Oxydation des vorhandenen Schwefels zu Sulfat zu verhindern; die Lösung in Jodwasserstoff geht auch bei 80° nur ausserordentlich langsam unter Wasserstoffentwicklung vor sich.

Das tellurische Eisen aus Disco enthält viel Cohenit und entwickelte daher beim Lösen in Salzsäure Kohlenwasserstoffe, die die Absorption im Calciumofen sehr erschwerten (siehe Abschnitt 1; beim Lösen des Kupfers zeigte sich naturgemäss keine solche Schwierigkeit); das Helium aber war vollständig neonfrei. Das Discoeisen ist ziemlich brüchig und hat eine feinkörnige Struktur. Wenn wir uns vorläufig auf Strutts Wert für den Radiumgehalt einer anderen Probe Discoeisen stützen wollen, der $22{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$ g fand[2]), würde sich das Alter des Eisens zu 1 Million Jahre berechnen, doch wird erst die Messung des Radiumgehalts der von uns auf Helium geprüften Probe eine sichere Altersangabe ermöglichen.

Beim Herauslösen des Eisens aus dem Basalt von Kassel wird anscheinend das Helium auch aus dem Steinteil in Freiheit gesetzt, da es recht unwahrscheinlich ist, dass — wie man sonst aus unseren Zahlen schliessen müsste — der Steinteil viel weniger Radium enthält als der Eisenteil, oder dass das Eisen viel älter als der Stein ist. Das Gefüge ist sehr dicht und das Eisen sehr fein im Stein verteilt. Die spektroskopische Prüfung zeigte Spuren von Neon im Helium.

Von den bisher untersuchten irdischen Metallen eignet sich anscheinend nur das Eisen aus Disco für eine exakte Altersbestimmung nach der Heliummethode.

7. Die Heliumabgabe beim Erhitzen von Eisenmeteoriten.

Gegen die Zuverlässigkeit der mittels der Heliummethode erhaltenen Altersbestimmungen wird meist der Einwand gemacht, dass während der geologischen Zeiten ein unbekannter Teil des Heliums aus dem

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, VI. Mitteilung, loc. cit., S. 804. [2]) R. J. Strutt, Pr. Roy. Soc. (A) **80**, 572. 1908.

Material entwichen sein kann, namentlich dann, wenn es vorübergehender Erhitzung ausgesetzt gewesen ist. Um zu prüfen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Eisenmeteorite zu irgendeiner Zeit nach ihrer ursprünglichen Verfestigung Helium verloren haben — sei es durch vorübergehende Annäherung an die Sonne oder durch Erhitzung infolge von Reibung in der Erdatmosphäre —, haben wir Versuche angestellt, bei denen wir Eisenmeteorite während mehrerer Stunden auf Temperaturen zwischen 600 und 1000° C erhitzten. Diese Experimente wurden in einem Unterwasserofen ausgeführt, der gegenüber dem von uns früher im Anschluss an SODDY verwendeten Ofen[1]) gewisse Änderungen zeigt, die ein leichteres Arbeiten ermöglichen; die jetzige Konstruktion ist wohl bei Kenntnis der früher gegebenen Beschreibung ohne weiteres aus Fig. 2 verständlich[2]). Wir haben den Ofen mit einem Thermoelement ausgestattet, um die innerhalb des Tiegels herrschende Temperatur auf etwa 5° genau messen zu können. Die Erhitzung wurde in einer Wasserstoffatmosphäre von rund 40 mm Druck vorge-

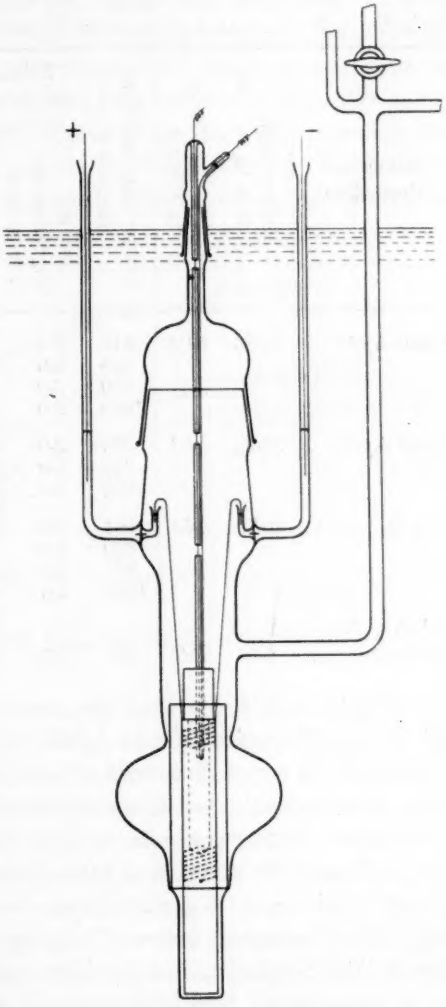

Fig. 2. Unterwasserofen.

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung V, loc. cit., Fig. 3 auf S. 649.
[2]) Ein Unterwasserofen dieser Form wurde zuerst von meinem Mitarbeiter in Berlin Herrn Dr. KOSSODO in Anwendung gebracht. *Paneth.*

nommen; wir erhitzten in der Regel je 3 Stunden auf 600, 700, 800 und 1000°. Das in Freiheit gesetzte Helium war nach Durchführung der Absorption praktisch neonfrei.

Tabelle 5. Heliumabgabe von Eisenmeteoriten beim Erhitzen.

Name des Meteoriten	Heliumgehalt pro Gramm in 10^{-6} cm³	Gewicht der Probe in Gramm	Temperatur des Ofens in Grad C	Zeitdauer des Erhitzens in Stunden		Heliumverlust		Bemerkungen
				bei der angegebenen Temperatur	im ganzen	in 10^{-6} cm³	in Prozent	
Mount Ayliff . .	35·96	5·02	610	3·0	3·0	0·94	2·7	grosse Stücke, daher relativ kleine Oberfläche
			708	3·0	6·0	1·24	3·4	
			800	3·0	9·0	1·36	3·8	
			1000	3·0	12·0	1·59	4·4	
Mount Ayliff . .	35·96	5·39	630	3·0	3·0	1·41	3·9	Feilspäne, daher relativ grosse Oberfläche
			715	3·0	6·0	1·86	5·2	
			802	3·0	9·0	2·11	5·9	
Thunda	29·79	5·43	601	3·0	3·0	0·46	1·5	ein Stück in Stabform
			690	3·0	6·0	0·81	2·7	
			825	3·0	9·0	1·20	4·0	
			1000	3·0	12·0	1·40	4·7	
Bethany, Farm Gröndorn . .	0·49	2·98	800	7·15	7·15	0·02	4·0	ein Stück

Tabelle 5 gibt die von uns erhaltenen Ergebnisse wieder. Wir haben zwei Meteorite (Mount Ayliff und Thunda) mit besonders hohem Heliumgehalt verwendet, weil wir bei diesen auch eine prozentuell geringe Heliumabgabe mit Genauigkeit messen konnten, ausserdem aber auch einen Meteoriten mit besonders niedrigem Heliumgehalt (Bethany, Farm Gröndorn), weil man vielleicht erwarten konnte, dass der geringe Heliumgehalt gerade dieses Meteoriten auf Heliumverlust infolge seiner besonders grossen Neigung zur Heliumabgabe beruht. Von Mount Ayliff standen uns zwei verschiedene Proben zur Verfügung, ein grosses Stück von entsprechend geringer Oberfläche und oberflächenreiche Feilspäne. Wie die Zahlen der Tabelle 5 und noch deutlicher die Kurven in Fig. 3 erkennen lassen, wird bei den höheren Temperaturen — im Gegensatz zum Verhalten von Mineralien — die Heliumentwicklung nicht stärker, sondern der geringe Teil des Heliums, der bis etwa 700° entweicht, erfährt auch beim Erhitzen auf 1000°

keine wesentliche Vermehrung. Während Mineralien beim Erhitzen auf 1000° in der Regel praktisch das gesamte Helium abgeben, liegt der Heliumverlust der von uns untersuchten Meteorite, sofern sie in kompakten Stücken angewendet wurden, unter 5% und steigt auch bei den Feilspänen nur auf etwa 6% an. Dies spricht sehr dafür, dass sich der durch Erhitzen verursachte Heliumverlust der Eisenmeteorite auf jenen Teil des Heliums beschränkt, der ganz nahe der Oberfläche gebunden ist, eine Ansicht, die besonders dadurch gestützt wird, dass die Feilspäne von Mount Ayliff eine immerhin merklich grössere Menge Helium abzugeben imstande sind als kompakte Stücke desselben Meteoriten.

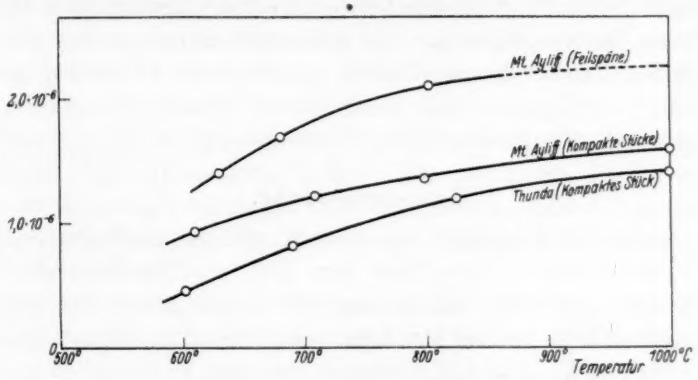

Fig. 3. Heliumverlust von Eisen-Meteoriten beim Erhitzen.

Diese Befunde stehen vollständig in Übereinstimmung mit der von uns bei anderer Gelegenheit festgestellten Tatsache, dass das dem Eisen verwandte Metall Palladium auch bei Rotglut für Helium absolut undurchlässig ist[1]). Einen weiteren Beweis, dass durch Erhitzen das Helium nur höchst unvollständig aus Eisenmeteoriten frei gemacht werden kann, können wir übrigens der Literatur entnehmen. Der Meteorit Staunton ist bereits von STRUTT auf seinen Heliumgehalt untersucht worden; er wendete aber nur die Methode des Erhitzens an, nicht wie wir die des Auflösens, und fand dementsprechend — nach zweistündigem Erhitzen auf volle Rotglut — weniger als den zwölften Teil der Heliummenge, die der Meteorit tatsächlich enthält[2]). Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir eine Probe des Meteoriten

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, III. Mitteilung, Z. physikal. Ch. (B) 1, 253, 262. 1928. [2]) R. J. STRUTT, Pr. Roy. Soc. (A) 80, 572. 1908.

Thunda vom Britischen Museum in London in Form von Hobelspänen erhalten haben, die vermutlich dort schon eine grössere Zahl von Jahren und in unserem Laboratorium noch 2 Jahre offen an Luft lagen. Trotzdem war ihr Heliumgehalt praktisch identisch mit dem aus einem kompakten Stück von Thunda bestimmten (siehe Tabelle 1). (Die ohnedies sehr geringe Differenz zwischen den Zahlen kann ihren Grund auch noch darin haben, dass die beiden Proben möglicherweise aus verschiedenen Teilen des Meteoriten stammen.)

Nach alledem glauben wir behaupten zu können, dass im Gegensatz zu Mineralien Eisenmeteorite weder beim Liegen an der Luft, noch auch beim Erhitzen bis 1000° merkliche Mengen von Helium aus ihrem Innern abgeben. Altersbestimmungen an Eisenmeteoriten unterliegen daher nicht den üblichen gegen die Zuverlässigkeit der Altersbestimmungen nach der Heliummethode gemachten Einwänden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, die das Auflösen von Metallen unter völligem Ausschluss von Luft und radioaktiven Verunreinigungen gestattet und dadurch die Bestimmung des Helium- und Radiumgehalts in einer und derselben Probe eines Eisenmeteoriten ermöglicht.

Mit Hilfe dieser Apparatur und der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen wurde der Heliumgehalt im Eisen von 38 Eisenmeteoriten gemessen. Die gefundenen Werte lagen bei 37 Meteoriten zwischen den Grenzen $0{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$ und $36 \cdot 10^{-6}$ cm^3 Helium pro Gramm Metall, schwankten also im Verhältnis von rund 1:150, während ein einziger Meteorit (Savik) nicht einmal den 1000. Teil der geringsten in anderen Meteoriten gefundenen Heliummenge aufwies.

Von den akzessorischen Bestandteilen der Eisenmeteorite wurde namentlich Troilit untersucht; in vier Fällen war sein Heliumgehalt von derselben Grössenordnung wie im Eisenteil der Meteorite. Dasselbe gilt von dem einzigen bisher untersuchten Fall von Schreibersit.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die getrennte Analyse des Eisen- und Steinteils von Pallasiten und Mesosideriten auf Helium ermöglicht. Hierbei ergab sich, dass nicht nur der Heliumgehalt im Stein den des Eisens um ein mehrfaches überschreiten, sondern dass das Helium auch innerhalb des Steinteils ungleichmässig verteilt sein kann.

Bei der Untersuchung irdischer Metalle zeigte es sich, dass zwei Kupfervorkommen keine nachweisbare Heliummenge enthalten, während von zwei Vorkommen irdischen Eisens das eine (Disco) eine genügende Menge Helium besitzt, um eine geologische Altersbestimmung zu ermöglichen.

Es wurde die Heliumabgabe von Eisenmeteoriten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und festgestellt, dass auch bei mehrstündigem Erhitzen bis auf 1000° nicht mehr als einige Prozent der Heliummenge entweichen. Hieraus und aus der etwas höheren Heliumabgabe von Feilspänen, verglichen mit der kompakter Stücke, wird geschlossen, dass nur aus der Oberfläche der Eisenmeteorite Helium abgegeben werden kann, das im Innern eingeschlossene Helium aber selbst bei Glühtemperatur nicht imstande ist, nach aussen zu dringen. Diese Tatsache, die mit der früher festgestellten Unfähigkeit des Heliums, durch glühendes Palladium zu diffundieren, völlig übereinstimmt, beweist, dass der übliche Einwand gegen die Zuverlässigkeit von Altersbestimmungen nach der Heliummethode, der sich auf das leichte Diffundieren von Helium aus Mineralien bezieht, für Eisenmeteorite nicht gilt.

Die Auswertung der in vorliegender Arbeit mitgeteilten Heliumanalysen für die Altersbestimmung kann erst nach Beendigung der in Gang befindlichen Analysen derselben Meteoritproben auf Radium- und Thoriumgehalt erfolgen[1]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Mittel zur Beschaffung der Meteoritproben und der Lösungsapparatur zu grösstem Dank verpflichtet.

[1]) Über einige bereits erzielte Resultate siehe Nature **125**, 490. 1930 und Z. Elektrochem. **36**, 727. 1930.

Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloseesterlösungen. II.

Von

E. Karrer, E. Berl und H. Umstätter.

(Mitteilung von der B. F. Goodrich Company Akron Ohio und dem Chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11.11. 30.)

Es werden die unter diesem Titel früher veröffentlichten Werte an einer neuen Gesetzmässigkeit geprüft.

Vor einiger Zeit erschien unter obigem Titel in dieser Zeitschrift[1]) von den letztgenannten beiden Verfassern eine Veröffentlichung, in der die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloseesterlösungen untersucht wurde. Die gemessenen Werte wurden zunächst ohne nähere theoretische Begründung angegeben.

Der erstgenannte Verfasser[2]) hat eine auf thermodynamischer Grundlage entwickelte Beziehung zwischen Fluidität (das ist der reziproke Wert der Viscosität) und der absoluten Temperatur an Gummilösungen erwiesen und darauf aufmerksam gemacht, dass diese Beziehung auch auf die untersuchten Celluloseesterlösungen vortrefflich anwendbar ist. Die entwickelte Gleichung lautet:

$$\frac{1}{\eta} = K \cdot N \cdot p \cdot S^{r-1} \cdot e^{-\frac{q}{kT}}, \qquad \text{(A)}$$

worin

$\frac{1}{\eta}$ = die Fluidität,

N = die gesamte Molekelzahl,

p = eine Konstante, die einen Wahrscheinlichkeitsfaktor enthält,

S = die Schubkraft, die hier mit dem Exponenten $(r-1)$ auftritt, wie NUTTING[3]) es angegeben hat,

---

[1]) E. BERL und H. UMSTÄTTER, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 471. 1930. [2]) W. F. BUSSE und E. KARRER, The change of Vicosity with Temperature of Rubber sols read at the Atlantic City meeting of The American Chemical Society September 1929. [3]) NUTTING, J. Franklin Inst. **191**, 680. 1921.

k = die BOLTZMANN-Konstante,
T = die absolute Temperatur,
q = die Energie, die nötig ist, um ein Grammolekül bis zum benachbarten zu verschieben,

bedeuten.

Diese Gleichung lässt sich vereinfachen zu:

$$\log \frac{1}{\eta} = A - \frac{B}{T}, \qquad \text{(B)}$$

wobei

$A = -\frac{q}{kT}$ proportional der Durchschnittsenergie ist, die einem Molekül zugefügt werden muss, um es bei den benachbarten Molekülen vorbeizubewegen,

$B = -\log K \cdot N \cdot p \cdot S^{r-1}$ von der Zahl, dem Gewicht, der Grösse und Form usw. der bewegten Moleküle oder Einheiten abhängt.

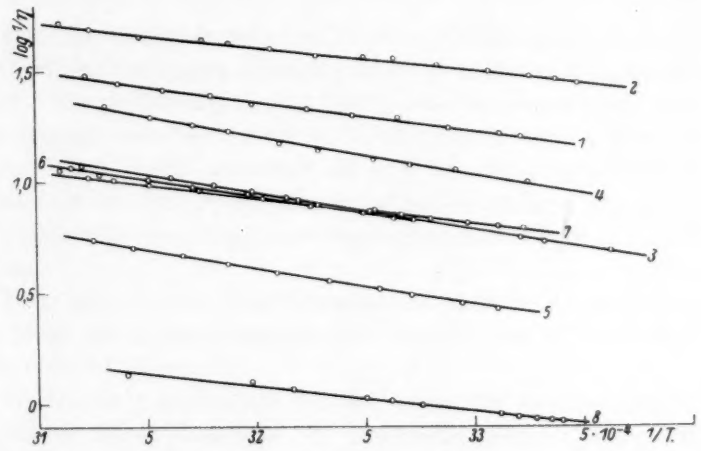

Fig. 1.

Es ist demnach die Fluidität eine logarithmische Funktion des reziproken Wertes der absoluten Temperatur. Nachdem die Gleichung unter der Annahme abgeleitet wurde, dass sich die Moleküle beim Erwärmen nicht verändern, hat man die Möglichkeit, aus der Abweichung von diesem Gesetz aus den viscosimetrischen Messungen auf etwaige chemische Veränderungen zu schliessen. Der eine Verfasser[1])

[1]) E. KARRER.

hat nun diese Beziehung (B) auf die unter 1 angeführten Messungen an Celluloseesterlösungen angewandt und in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Es lässt sich somit die Aussage machen, dass sich die Celluloseesterlösungen in dem untersuchten Temperaturintervall von 20° bis 48° C chemisch nicht verändert haben.

Die gemessenen Werte sind in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei die reziproken Werte der Temperatur als Abszissenwerte, die Logarithmen der Fluiditäten als Ordinatenwerte erscheinen (Fig. 1). Die Beziehung beider gibt in allen gemessenen Fällen eine Gerade, so dass die Bedingung nach NUTTING vortrefflich erfüllt erscheint (die Ziffern in der Figur entsprechen der Tabellenfolge der I. Mitteilung).

Der Reaktionsmechanismus bei alkalischer Chlorhydrinzersetzung.

Von

Lennart Smith.

(Eingegangen am 5. 12. 30.)

Man ist früher der Meinung gewesen, dass die Reaktion zwischen Alkali und neutralen Chlorhydrinen nicht rein bimolekular sei, weil die gefundenen Reaktionskonstanten im Laufe der Reaktion mehr oder weniger abnahmen. Doch hat es sich herausgestellt, dass die untersuchten Chlorhydrine oft Isomerengemische waren. Hier wird jetzt gezeigt, dass auch andere Fehlerquellen beim Messen dieser Reaktionsgeschwindigkeit obwalten, welche bisher nicht beobachtet waren. Schaltet man diese aus, erhält man tadellose Geschwindigkeitskoeffizienten, wie Versuche mit Äthylenchlorhydrin und Propylenchlorhydrin dartun.

Dass die Reaktion zwischen Alkali und Chlorhydrinen zur Bildung von Oxidoverbindungen (Glycide) führt, ist schon von HANRIOT[1]) festgestellt. Die Auffassung G. SENTERS[2]), dass bei Einwirkung von Alkali auf Glycerinmonochlorhydrin in Wasserlösung unmittelbar Glycerin gebildet wird, steht vereinzelt da und ist übrigens fehlerhaft. Die Wasseraddition der Glycide ist immer ein sekundärer Prozess, der gewöhnlicherweise viel langsamer vonstatten geht als die alkalische Zersetzung.

Über den näheren Reaktionsmechanismus der Glycidbildung war man lange jedenfalls bezüglich der Einzelheiten in Unklarheit, und ist es vielleicht noch.

W. EVANS[3]) bestimmte als der erste die Geschwindigkeitskonstanten bei dieser Reaktion. Er untersuchte sechs Chlorhydrine und fand bei allen, dass das bimolekulare Reaktionsschema nicht gültig war, indem die Geschwindigkeitskonstanten im Laufe der Reaktion immer und meistens sehr stark abnahmen. Um dies zu erklären, nahm er bei Monochlorhydrinen — auf Dichlorhydrine wird hier nicht eingegangen — an, dass der Verlauf der Primärreaktion von den entstandenen Neutralsalzen und Glyciden (bzw. mit Wasser gebildeten Glykolen) gestört wurde.

---

[1]) HANRIOT, Bl. Soc. chim. France **30**, 531. 1878. [2]) G. SENTER, Z. physikal. Ch. **70**, 511. 1910. [3]) W. EVANS, Z. physikal. Ch. **7**, 337. 1891.

Ähnliche Abweichungen fand ich[1]) auch z. B. bei Glycerinmonochlorhydrin, während die Chlorhydrinsäuren in alkalischer Lösung schön bimolekular reagierten. Da weiter[1]) gezeigt wurde, dass Neutralsalze einen nur unbedeutenden Einfluss ausübten, meinte ich, dass die neutralen Chlorhydrine bei ihrer Zersetzung einen von den Chlorhydrinsäuren verschiedenen Reaktionsmechanismus hätten, den ich sogar durch eine für vier verschiedene Monochlorhydrine gültige empirische Gleichung wiedergeben konnte. Für Äthylenchlorhydrin galt jedoch diese Gleichung nicht. Bei dieser Substanz war indessen die Geschwindigkeit auch sehr viel kleiner als für die übrigen Monochlorhydrine.

Bald danach wurde entdeckt[2]), dass in allen Fällen, wo starke Abweichungen (50% Abnahme oder mehr von 20 bis 80% Umsetzung) gefunden waren, nicht einheitliche chemische Individuen, sondern Gemische von Isomeren untersucht waren. Da isomere Chlorhydrine durchgehend sehr verschiedene alkalische Zersetzungsgeschwindigkeiten zeigen, muss ein Isomerengemisch stark fallende Konstanten dartun.

Kleine Abweichungen — etwa von der Grössenordnung 5 bis 10% von 20 bis 80% Umsetzung — von dem bimolekularen Schema blieben jedoch zurück, so z. B. bei Äthylenchlorhydrin, wo keine Isomeriemöglichkeiten vorhanden waren, und auch bei aus Epichlorhydrin durch Wasseranlagerung dargestelltem Glycerin-α-monochlorhydrin, welches ja vollkommen frei vom Isomeren sein sollte. Es wurde auch gezeigt[2]), dass die Reaktionsprodukte die Reaktion sehr wenig störten. Schliesslich wurde dieselbe kleine Reaktionsanomalie bei aus Wasser und Allylchlorid dargestelltem α-Propylenchlorhydrin gefunden, bei welchem Versuche, durch Destillation ein Produkt mit veränderter Zersetzungsgeschwindigkeit zu erhalten, praktisch resultatlos waren. Dadurch wurde die Auffassung gestützt, dass diese kleine Abweichung ihre Ursache im Reaktionsmechanismus und nicht in Versuchsfehlern oder der Substanzbeschaffenheit hatte.

Später gelang es mir und Lindberg[3]) Glycerinmonochlorhydrine von tadellosen Geschwindigkeitskoeffizienten darzustellen, sowohl für α- wie β-Monochlorhydrin. Dies erreichten wir teils durch Reindarstellung unter vollständiger Entfernung der in jedem Falle mög-

[1]) Z. physikal. Ch. **81**, 339. 1912. [2]) Smith, Diss., Lund 1914. Z. physikal. Ch. **92**, 717. 1918. [3]) Smith und Lindberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1709. 1928.

lichen Isomeren, teils durch peinlich genaues Fernhalten der Kohlensäure der Luft. Da die letztgenannte Verbindung langsam zersetzt wird — etwa vergleichbar mit Äthylenchlorhydrin —, die erstgenannte ziemlich schnell — vergleichbar mit Propylenchlorhydrin —, so schien es nunmehr wahrscheinlich, dass auch die genannten einfachsten Chlorhydrine einen normalen Reaktionsverlauf zeigen würden, wenn alle möglichen Fehlerquellen eliminiert worden wären.

Solche kleine Fehlerquellen, die sich summieren können, sind der Kohlensäuregehalt der Luft, die Flüchtigkeit dieser Chlorhydrine, welche teils einen Wägungsfehler, teils eine Konzentrationsabnahme im Laufe der Reaktion verursacht, und zuletzt Spuren von nicht zersetzbaren Verunreinigungen im Präparat. Alle bewirken zusammen eine Abnahme der Reaktionskonstanten.

Die Methodik für die Untersuchung des Äthylen- und Propylenchlorhydrins wurde folgendermassen gestaltet. Das Chlorhydrin wurde in einem dünnwandigen, beiderseitig geschlossenen Glasröhrchen eingewogen, das Röhrchen in Wasser in einen Messkolben gebracht und dann mit einem Glasstab zersplittert. Dann wurde bis zur Marke gefüllt. Von dieser Lösung wurden mit der Pipette etwa 100 cm^3 zur Zeit $t = 0$ in 1 Liter in kohlensäurefreiem Kolben aufbewahrte verdünnte Barytlösung übergeführt, wonach das Gemisch auf Reaktionskolben von je 100 cm^3 verteilt wurde, welche bis zum Pfropfen gefüllt wurden. Die Reaktionsunterbrechung geschah durch Hineinpipettieren von etwa 100 cm^3 des Gemisches in Salpetersäure. Die Konzentration der Chlorhydrinlösung bestimmten wir in einigen Fällen durch direkte Chloranalyse. Bei Äthylenchlorhydrin, wo die Analyse des Präparates ergab, dass dieses vollkommen rein war, gaben beide Konzentrationsbestimmungsmethoden schön bimolekulare Konstanten, bei Propylenchlorhydrin — getrocknet mit Kaliumcarbonat — war es notwendig, auf ein kleines Defizit im Chlorgehalt (0·32%) bei der Einwägung Rücksicht zu nehmen.

Die Versuche wurden mit äquivalenten Mengen Chlorhydrin und Baryt ausgeführt. Temperatur 25°.

In den untenstehenden Tabellen bedeutet k bimolekulare Geschwindigkeitskonstante, % prozentische Umsetzung, c Konzentration von Alkali und Chlorhydrin, M Mittelwert.

Die Konstanten sind ohne Gang, sind jedoch in verdünnterer Lösung grösser, wie auch früher gefunden worden war.

Das Propylenchlorhydrin war durch Addition von Wasser an Allylchlorid dargestellt worden. Die Zersetzungstemperatur war 18°, da die Geschwindigkeit bei 25° ein wenig zu gross für genaue Messungen ist.

Tabelle 1. Äthylenchlorhydrin[1]).

I. $c = 0.0300$			II. $c = 0.0300$			III. $c = 0.015$			IV. $c = 0.00800$		
k	M	%	k	M	%	k	M	%	k	M	%
0.622	0.622	23	0.627	0.623	23	0.640	0.645	22	(0.741)	0.676	23
0.603	—	37	0.618	—	32	0.645	—	31	0.674	—	32
0.614	—	45	0.609[2])	—	41	0.651	—	43	0.656	—	41
0.622	—	51	0.612[2])	—	51	0.641	—	50	0.695	—	52
0.624	—	61	0.622	—	61	0.659	—	62	0.675	—	60
0.642	—	72	0.624	—	72	0.648	—	72	0.678	—	73
0.630	—	81	0.623	—	81	0.643	—	81	0.676	—	80

Tabelle 2. Propylenchlorhydrin[3]).

$c = 0.01228$			$c = 0.01152$		
k	M	%	k	M	%
6.43	6.49	24	6.51	6.52	24
6.58	—	39	6.62	—	36
6.41	—	50	6.46	—	49
6.45	—	56	6.52	—	56
6.38	—	61	6.58	—	61
6.60	—	66	6.45	—	65
6.56	—	69	6.50	—	68

Da die Konstanten ohne Gang sind, wird durch diese kinetische Zersetzung auch gezeigt, dass die Addition von Wasser an Allylchlorid ausschliesslich in nur der einen von den möglichen Weisen verläuft. Dies war bisher nicht sicher festgestellt[4]).

Zusammenfassung.

Die Chlorhydrine reagieren ohne Ausnahme rein bimolekular mit Alkali. Früher gefundene Abweichungen von dem bimolekularen Schema sind aus Nichteinheitlichkeit der Substanzen oder aus kleinen Versuchsfehlern zu erklären.

[1]) Diese Bestimmungen sind von Herrn Mag. N. T. Holm gemacht worden. In Serie I waren am Anfang 0.03 Mol/Liter Äthylenoxyd anwesend. Somit übt auch dieses Oxyd keinen Einfluss aus. [2]) Nicht einwandfrei ausgeführt. [3]) Diese Bestimmungen sind von Herrn Stud. B. Svenonius gemacht worden. [4]) Siehe Smith, Z. physikal. Ch. **93**, 59. 1918.

Lund, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.
November 1930.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, von WIEN und HARMS. Bd. XX, 1. Teil. Physiologische Optik, von Dr. A. KÖNIG. VII + 241 Seiten mit 70 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis brosch. M. 22.—, geb. M. 23.60.

Das ungeheure Gebiet der physiologischen Optik ist auf 240 Seiten zusammengedrängt wiedergegeben. Zuerst wird der optische Bau des Auges, die Bildfehler, die Netzhaut, das Gesichtsfeld und die Augenbewegungen behandelt. Eine besonders ausführliche Darstellung findet die Farbenlehre mit ihren Untersuchungsmethoden und Ergebnissen. Hier schöpft der Verfasser zum Teil lebendig aus eigener Erfahrung. Die Farbentheorie, und zwar sowohl die Dreifarbenlehre wie die Gegenfarbentheorie sind ausführlich erörtert. Das Dämmerungssehen und die Untersuchungen über Stäbchen- und Zapfensehen mit den Anschauungen von v. KRIES findet eine gelungene Darstellung. Die Schwellenwerte, und zwar sowohl die einfachen wie die Unterschiedsschwellen mit den FECHNERschen Formeln werden behandelt. Kontrast und Irradiation finden eine knappe übersichtliche Darstellung. Eine gute Zusammenfassung bekommt man über die Wirkung kurzdauernder und periodischer Reize mit dem TALBOTschen Gesetz. Auch die komplizierten Nachbilderscheinungen sind erörtert. Über Sehschärfe und Beleuchtung wird man orientiert. Augenmass, Sehen von Bewegungen und optischen Täuschungen werden kurz behandelt. Das stereoskopische Sehen wird in der üblichen Weise von der Netzhautkorrespondenz der beiden Augen aus entwickelt. Eine Übersicht erhält man über die stereoskopischen Apparate. Interessant ist der Abschnitt über Sehgrösse und Sehferne.

Das Buch gibt eine gute Einführung in das komplizierte Gebiet, vermittelt auch einen grossen Teil der neueren Literatur. *Ernst Lau.*

Physik. Ein Lehrbuch für Studierende. Von WILHELM H. WESTPHAL. 2. Aufl. Julius Springer, Berlin 1930. Preis geb. M. 19.80.

Das Erscheinen einer Neuauflage des Buches von WESTPHAL so kurze Zeit nach der ersten Ausgabe ist ein eindeutiger Beweis für die Vortrefflichkeit und Beliebtheit des Werkes. Die 2. Auflage bringt eine nicht unerhebliche Erweiterung des Inhalts und verbessert einige kleine Unrichtigkeiten. Ganz vorzüglich ist das XI. Kapitel über die Quantentheorie und die Theorie der Materie, das alles von Bedeutung kurz, aber sehr klar bringt. Meiner Ansicht nach ist das Buch aufs beste geeignet, den Studenten unserer Hochschulen einen guten Überblick über das zur Zeit Wissenswerte in der Physik zu geben, namentlich zur Vorbereitung zum Examen. Dem Lehrer der Physik wird es eine angenehme Hilfe beim Unterricht sein. Die ganze Ausstattung des Buches, Druck und Figuren sind so ausgezeichnet, dass kein Wort darüber gesagt zu werden braucht. Auch der Preis ist verhältnismässig niedrig. *Wehnelt.*

Stereochemie, von Georg Wittig. X + 388 Seiten mit 127 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geh. M. 23.—, geb. M. 25.—.

Nach langer Zeit erscheint ein neues Lehrbuch der Stereochemie. Es muss als die erste Schwalbe eines neu begonnenen und von moderner Atmosphäre erfüllten Sommers mit Interesse begrüsst, aber auch kritisch unter die Lupe genommen werden. Mit Recht beschränkt sich der Verfasser auf die eingehende Berücksichtigung der modernen Literatur, nicht etwa weil die älteren Arbeiten einer Erwähnung und ausführlichen Besprechung nicht wert wären, sondern weil sie in allen einschlägigen Lehrbüchern schon genügend auseinandergesetzt sind, um in dieser Spezialdarstellung den Raum für die neuere Entwicklung aufsparen zu können. Die Stereochemie des Kohlenstoffs wird als reichhaltigster und interessantester Teil des gesamten Gebiets an die Spitze gestellt. Die Tetraedertheorie, das asymmetrische Kohlenstoffatom und das Prinzip der freien Drehbarkeit werden als Grundlagen zunächst auseinandergesetzt. Dann folgt eine Diskussion der optischen Aktivität komplizierterer Verbindungen unter Hinweis auf die präparativen Trennungsmöglichkeiten der Isomere; es wird die Waldensche Umkehrung, die optische Umkehrung und Superposition und schliesslich das asymmetrische Kohlenstoffatom als Ringbestandteil besprochen. Die Darstellung ist flüssig und fesselnd. Zahlreiche Formeln und Figuren trachten die meist räumlichen Vorstellungen dem Leser näherzubringen. Vielleicht hätte hier eine etwas ausführlichere Verwendung stereographischer Hilfsmittel das Anschauungsbedürfnis noch weitergehend befriedigt.

Es schliesst sich ein Abschnitt über das Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Verbindungen an, der auch den Einfluss der Dispersion diskutiert. Dann wird die cis-trans-Isomerie der Doppelbindung besprochen und an sie anschliessend die Spannungstheorie erörtert. Es ist für das Buch charakteristisch und von der grössten Bedeutung, dass in jedem einzelnen Punkt auch die modernsten Anschauungen und die neuesten Experimente, soweit sie sicher stehen, mit aufgenommen und besprochen werden. In analoger Weise ist die Stereochemie des Stickstoffs und der übrigen Elemente behandelt.

Ein eigener, besonders glücklich formulierter Abschnitt ist dem Zusammenhang zwischen Stereochemie und Kristallstruktur gewidmet. Auch hier sind die neuesten Ergebnisse an jeder Stelle ausführlich mitberücksichtigt.

Abschliessend schildert ein letztes Kapitel die Zusammenhänge zwischen Stereochemie und Reaktionskinetik.

Insgesamt kann man feststellen, dass dieses Buch als erster Vertreter der neuen Entwicklung der Stereochemie seinen Nachfolgern ein hohes Niveau vorlegt. Es lässt sich wohl an Umfang übertreffen und wohl an quantitativer Durchführung der physikalischen Methoden und Gedankengängen noch verbessern, aber als knappe, für den Chemiker bequem lesbare und ihn gleichzeitig in die neue Entwicklung des Gebiets einführende Darstellung wird es nicht leicht zu überbieten sein.

H. Mark.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Bd. III. Physikalisch-chemische Methoden. Teil A, Heft 10 (Schluss), Lieferung 342. Rienäcker, Potentiometrische Mikrotitration. Mit 12 Figuren. Leuthardt, Pufferung und Puffersysteme. Mit 28 Figuren. Brinkman, Registrierung der Wasserstoffionenkonzentration im strömenden Blut. Mit 10 Figuren. Fischer und Rebman, Die Bestimmung von Gas- und Dampfdrucken. Mit 57 Figuren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930).

Anderson, John S., Photo-Electric-Cells and their Applications. (The physical and optical Societies, London.) 12 s 6 d.

Annual Report of the Director of the Bureau of Standards to the Secretary of Commerce for the fiscal year ended June 30, 1930. Miscellaneous Publication Nr. 115. (United States Government Printing Office, Washington 1930.)

Benedicks, C. und Löfquist, H., Non-Metallic Inclusions in Iron and Steel. (Chapmann & Hall's Centenary Year, London 1930.) s 30.—.

Bruggeman, D. A. G., Elastizitätskonstanten von Kristallaggregaten. (J. B. Wolter's Uitgevers-Maatschappij N. V., Groningen, den Haag 1930.)

Dingler, H., Das System. Das philosophisch-rationale Grundproblem und die exakte Methode der Philosophie. (Ernst Reinhardt, München 1930.) Brosch. M. 5.50, geb. M. 7.80.

Frankenburger, W. und Dürr, F., Katalyse. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Brosch. M. 3.50.

Haas, A., Einführung in die theoretische Physik. Bd. II. 5. und 6. Aufl. Mit 85 Figuren im Text und auf 6 Tafeln. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930.) Brosch. M. 17.—, geb. M. 28.50.

Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, Bogen 41 bis 50. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 8.50.

Handbuch der technischen Elektrochemie. Herausgegeben von Victor Engelhardt. Bd. I, 1. Teil. Die technische Elektrolyse wässeriger Lösungen. A. Die technische Elektrometallurgie wässeriger Lösungen. Eisen, Mangan und Chrom, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Wismut, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber. XIX + 613 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 56.—, geb. M. 58.—.

Hicks-Bruun, M. M., An improved Victor Meyer Molecular Weight Apparatus. Research Paper Nr. 215. Reprint from Bureau of Standards Journal of Research. Vol. 5, September 1930. (U. S. Department of Commerce, Bureau of Standards, Washington.) 5 Cents.

Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie (5 Bände). Bd. III. Die Lehre von der Statik chemischer Reaktionen in verdünnten Mischungen (Lösungen). 1. und 2. Aufl. Mit 128 Tabellen und 240 Figuren im Text. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.) Brosch. M. 21.—.

Kroll, W., Die Indi-Lichtlehre. Ein Begreifen von Gott, Menschen und Atomen. I. Teil. Propädeutik. (Otto Hillmann Verlag, Dresden 1930.) Brosch. M. 10.—, geb. M. 12.50.

Loewen, H., Einführung in die organische Chemie. Mit 25 Figuren. (Julius Springer, Berlin 1930.) Geb. M. 4.80.

Michaelis, L. und Rona, P., Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie, für Mediziner und Biologen. 4. Aufl. Mit 62 Figuren. (Julius Springer, Berlin 1930.) Kart. M. 12.60.

Dr. Müller's Improved *X*-ray Goniometer Spectrograph. (Adam Hilger, Ltd., London 1930.)

Newman, F. H., Electrolytic Conduction. (Chapman & Hall's Centenary Year 1930.) s 25.— net.

Reichinstein, D., Grenzflächenvorgänge. Mit einem Geleitwort von A. Einstein. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1930.) Brosch. M. 34.50, geb. M. 36.50.

v. Rohr, M., Zur Geschichte der Zeissischen Werkstätte bis zum Tode Ernst Abbes. Mit Beiträgen von Max Fischer und August Köhler. Sonderabdruck aus den Forschungen zur Geschichte der Optik. Bd. I. (Im Selbstverlag, Jena 1930.)

Sauter, E., Heterogene Katalyse. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Bd. XXIII. Mit 15 Figuren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 6.—, geb. M. 7.20.

Spektrographische Ausrüstungen für die metallurgische Analyse. Anleitung zur Wahl geeigneter spektrographischer Apparate für den Gebrauch in chemisch-technischen Laboratorien. (Adam Hilger, Ltd., London 1930. Vertretung Dipl.-Ing. D. Bercovitz & Sohn, Berlin-Schöneberg, Belziger Strasse 61.)

Ulich, H., Chemische Thermodynamik. Mit 30 Figuren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 18.50, geb. M. 20.—.

VIII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Organische Chemie und Kolloidchemie. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift. Bd. LIII, Heft 1. Hauptvorträge gehalten auf der VIII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Frankfurt a. M. vom 9. bis 11. Juni 1930. Mit 65 Figuren und 1 Tafel. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.) Brosch. M. 8.—.

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung AGFA. Bd. I. Mit Figuren im Text und 3 Tafeln. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Kart. M. 10.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.